

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА імені О. М. БЕКЕТОВА

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

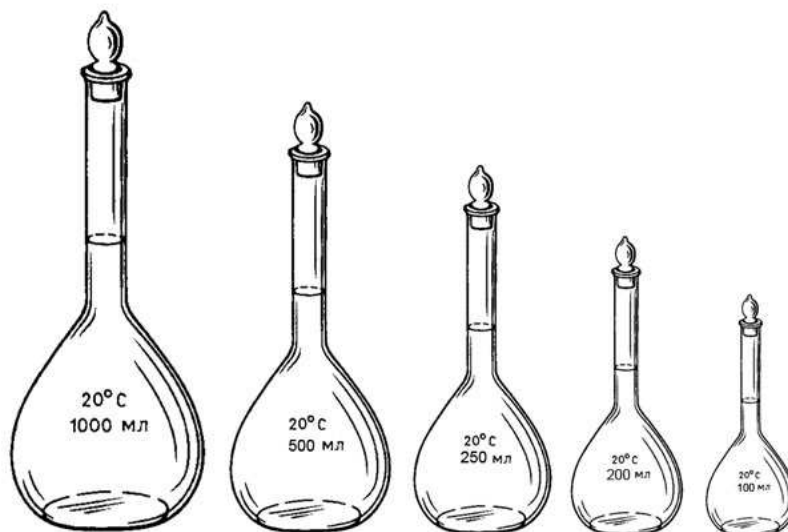
до виконання лабораторних робіт  
з дисципліни

# ***ХІМІЯ З ОСНОВАМИ БІОГЕОХІМІЇ***

## ***Модуль 2***

*(для студентів 1-2 курсів денної та заочної форм навчання  
напрямку підготовки*

*6.040106 – Екологія, охорона навколишнього середовища  
та збалансоване природокористування)*



Харків – ХНУМГ ім. О. М. Бекетова – 2016

Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з навчальної дисципліни "Хімія з основами біогеохімії". Модуль 2 (для студентів 1-2 курсів денної та заочної форм навчання напряму підготовки 6.040106 – Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування) / Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова; уклад.: І. С. Зайцева, О. О. Мураєва, Т. Д. Панайотова, Т. П. Нат. – Харків: ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2016. – 85 с.

Укладачі                      канд. хім. наук І. С. Зайцева,  
   канд. хім. наук О. О. Мураєва,  
   канд. хім. наук Т. Д. Панайотова,  
   Т. П. Нат.

Рецензент: Н. В. Мокрицька, канд. техн. наук, доцент Харківського національного університету міського господарства імені О. М. Бекетова.

*Рекомендовано кафедрою хімії, протокол № 3 від 24.10.2012 р.*

## ЗМІСТ

1.	Лабораторна робота 1	Загальні правила роботи і техніка безпеки для працюючих в хімічній лабораторії. Хімічний посуд.....	4
2.	Лабораторна робота 2	Метод нейтралізації. Приготування і стандартизація робочих розчинів.....	11
3.	Лабораторна робота 3	Визначення кислотності та лужності води.....	16
4.	Лабораторна робота 4	Визначення вмісту форм карбонатної кислоти.....	21
5.	Лабораторна робота 5	Визначення карбонатної твердості води	26
6.	Лабораторна робота 6	Приготування і стандартизація робочих розчинів у комплексонометрії.....	28
7.	Лабораторна робота 7	Визначення загальної твердості води, вмісту йонів кальцію і магнію.....	30
8.	Лабораторна робота 8	Приготування і стандартизація робочих розчинів у методі аргентометрії.....	35
9.	Лабораторна робота 9	Визначення вмісту хлорид-іонів у воді методом Мора.....	36
10.	Лабораторна робота 10	Вибір оптимальних умов фотометричних вимірювань при визначенні вмісту міді(II) у воді.....	40
11.	Лабораторна робота 11	Визначення вмісту йонів міді (II) у воді фотометричним методом.....	44
12.	Лабораторна робота 12	Визначення вмісту загального заліза	45
13.	Лабораторна робота 13	Визначення сумарного вмісту аміаку і $\text{NH}_4^+$ - іонів у воді	49
14.	Лабораторна робота 14	Якісне та кількісне визначення вмісту $\text{NO}_2^-$ - іонів у воді.....	53
15.	Лабораторна робота 15	Екстракційно-рефрактометричне визначення нафтопродуктів у воді.....	57
16.	Лабораторна робота 16	Визначення рН води потенціометричним методом.....	63
17.	Лабораторна робота 17	Визначення концентрації лугу методом потенціометричного титрування.....	68
18.	Лабораторна робота 18	Визначення вмісту $\text{NO}_3^-$ - іонів потенціометричним методом.....	71
19.	Лабораторна робота 19	Визначення вмісту йонів натрію потенціометричним методом.....	74
20.	Лабораторна робота 20	Кондуктометричний метод визначення солевмісту води.....	76
	Додаток	.....	81
	Рекомендована література	.....	84

**Лабораторна робота № 1**  
**Загальні правила роботи і техніка безпеки**  
**для працюючих у хімічній лабораторії.**  
**Хімічний посуд**

**1.1 Загальні правила роботи й техніка безпеки**

Під час роботи в хімічній лабораторії необхідно суворо дотримуватися таких загальних правил безпеки:

1. Студенти обов'язково повинні працювати в халатах, вони зобов'язані підтримувати чистоту й порядок на робочому місці в лабораторії.

2. Слід точно дотримуватись порядку й послідовності операцій, вказаних у даних методичних вказівках. Не дозволяється приступати до виконання лабораторної роботи доти, доки студент не опанує всієї техніки її проведення.

3. Склянки з реактивами загального користування повинні знаходитись на визначеному місці; забороняється їх переносити на робочі столи. Слідкуйте за тим, щоб на всіх банках з реактивами були етикетки з написом назви речовини та її концентрації. Перед і після використання скляного посуду, його слід ретельно вимити.

4. Працювати в лабораторії слід обережно, не проливати і не просипати реактиви. Надлишки реактивів **суворо забороняється** зсипати чи зливати назад у склянку з чистими реактивами.

5. Досліди з легкозаймистими, леткими, вогненебезпечними, токсичними речовинами, або речовинами, які мають неприємний запах, слід проводити подалі від відкритого полум'я і у витяжній шафі.

6. Забороняється зливати в раковину залишки кислот, лугів, вогненебезпечні рідини й рідини з сильним запахом; їх треба зливати в спеціальні склянки.

7. Категорично забороняється пробувати на смак або запах хімічні речовини, або пити воду з хімічного посуду.

8. Забороняється під час нагрівання рідин і твердих речовин у пробірках спрямовувати їх отвором на себе, або в бік студентів, які знаходяться поряд; забороняється нахилитись над склянками, або заглядати в пробірку зверху, щоб уникнути нещасного випадку в разі можливого викиду нагрітої речовини або уламків скла.

9. Прилади, які необхідно нагрівати, або з яких будуть виділятися гази не слід залишати закритими.

10. Категорично забороняється вмикати без дозволу викладача будь-які прилади й рубильники.

11. При всіх роботах, коли можливе розбризкування їдких речовин (переливання кислот, лугів, або подрібнення чи розтирання в ступках, сплавлення та ін.) необхідно одягати захисні окуляри.

12. Для попередження бурхливого закипання і викиду рідини, яка нагрівається до кипіння, необхідно користуватись "кипілками" (шматочками подрібненого фарфору). "Кипілки" забороняється додавати в нагріту до кипіння рідину, їх слід вносити тільки в холодну рідину.

13. Під час розведення концентрованих кислот, особливо сульфатної, слід лити її у воду, а не навпаки.

14. У разі виникнення непорозумінь стосовно виконання дослідів лабораторної роботи необхідно припинити роботу й звернутися до викладача.

15. На робочому місці категорично забороняється вживати їжу та пити воду. Після закінчення роботи необхідно як слід вимити руки.

16. По закінченню роботи необхідно привести в порядок своє робоче місце.

17. У разі нещасного випадку слід негайно звернутися до викладача.

### **Техніка безпеки при роботі з газовими пальниками**

Під час використання газових пальників, слід пам'ятати, що газ є отруйною і вибухонебезпечною речовиною. Неправильне й неохайне поводження з газовими пальниками може спричинити отруєння, пожежу, вибух. Потрібно спершу запалити сірник, а потім відкрити кран надходження газу. **Слідкуйте за тим, щоб газ не проскочив у середину пальника.** Якщо газ або зникає, або стає подовженим і горіння супроводжується свистінням, то це означає, що горіння відбувається всередині гумової трубки, що може привести до її займання. В цьому випадку негайно закрийте кран, зачекайте, поки пальник охолоне, і лише після цього знову запалюйте його, попередньо зменшивши приток повітря. **В разі появи запаху газу в лабораторії негайно повідомте про це керівника практики, загасіть вогонь, відчиніть двері й вікна, вийдіть з лабораторії!!!**

### **Допомога при термічних і хімічних опіках**

У разі **термічного** опіку (полум'ям пальника або нагрітими предметами) уражене місце необхідно негайно протерти ватою, намоченою етиловим спиртом або розчином перманганату калію. В разі **сильного** опіку потрібно накласти

стерильну пов'язку або накрити обпечене місце чистою тканиною і обов'язково звернутись до лікаря.

Концентровані кислоти (хлоридна, сульфатна, нітратна тощо) та луги (їдкий натр, їдкий калій) при потраплянні на шкіру або в очі можуть завдати дуже тяжкі **хімічні** опіки. При опіках шкіри кислотою уражене місце слід негайно промити великою кількістю води, потім 3–5%-ним розчином питної соди (гідрокарбонатом натрію) і знову ретельно промити водою. При потраплянні кислот або кислотної пари в очі, або до ротової порожнини, треба багаторазово промити їх струменем води, потім розчином питної соди та знову водою. При опіках шкіри їдкими лугами слід добре промити вражене місце водою (до зникнення відчуття слизкості), а потім 3–5%-ним розчином оцтової (або борної) кислоти. В разі опіку очей лугом треба їх промивати під струменем води не менше 15 хвилин і негайно звернутися до лікаря.

## 1.2 Хімічний посуд

В аналітичних лабораторіях найбільш поширене застосування має мірний посуд (мірні колби, бюретки, піпетки, мірні циліндри, стакани й мензурки тощо), який має певні функції та особливості в роботі.

**Мірні колби** (рис. 1) – плоскодонні колби з подовженим, вузьким горлом, на яке нанесена кругова позначка. Об'єм розчину до кругової позначки визначає місткість мірної колби.

На практиці використовують мірні колби місткістю від 25 мл до 2000 мл. Мірні колби застосовують для приготування розчинів точної концентрації з фіксаналів або за точною наважкою речовини, а також для розбавлення розчинів.

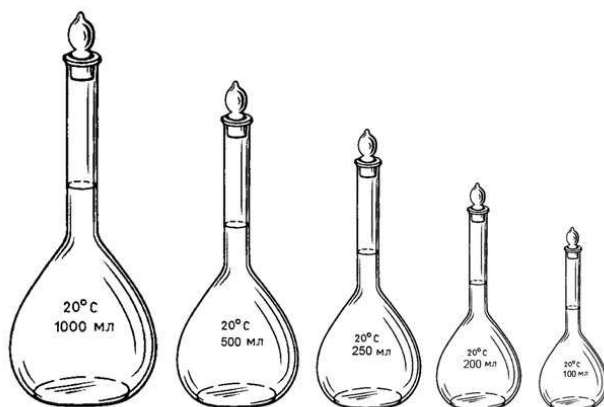


Рисунок 1 – Мірні колби

У мірних колбах **категорично** не дозволяється нагрівати й довгий час зберігати розчини, здійснювати хімічні реакції. При приготуванні розчину мір-

ну колбу потрібно брати тільки за горло і обов'язково вище позначки, щоб не змінити температуру розчину. Розчин або воду наливають до позначки таким чином, щоб вигнутий меніск рідини торкався позначки своєю нижньою частиною. При цьому позначка колби повинна знаходитися точно на рівні очей.

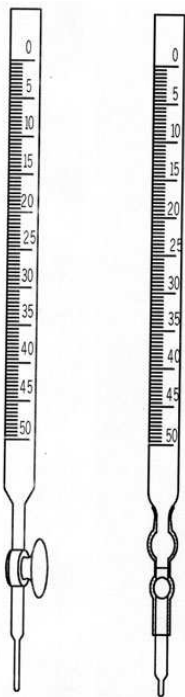


Рисунок 2 – Бюретки

**Бюретки** (рис. 2) – градуйовані скляні трубки, що мають однаковий діаметр по всій довжині. Вони закріплюються вертикально на лабораторному штативі.

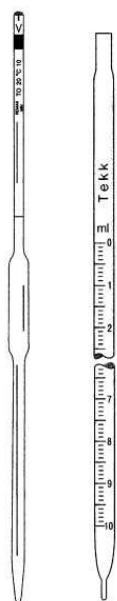
В нижній частині бюретки мають скляний кран або гумову трубку зі скляною кулькою (або затискувачем), які з'єднані зі скляним капіляром для витоку розчину. Бюретки призначені для титрування або для вимірювання невеликих об'ємів розчинів у серійних аналізах. Найчастіше використовують бюретки місткістю 25, 50 мл з ціною поділки 0,1 мл, які дозволяють вести відлік з точністю до 0,03 мл, умовно поділяючи одну поділку бюретки на три частини.

### ***Правила користування бюретками***

- 1) бюретку влаштовують у штативі в строго вертикальному положенні за допомогою металевих лапок і спеціальних затискувачів;
- 2) перед початком роботи бюретку двічі промивають дистильованою водою, потім – робочим розчином, яким будуть титрувати, лише після цього наповнюють бюретку титрантом до нульової позначки, контролюючи, щоб не було бульбашок повітря в скляному капілярі;
- 3) розчин з бюретки при титруванні додають краплями, не допускаючи витікання струменем. Розчин у колбі, що титрують, обов'язково ретельно перемішують;
- 4) при всіх відліках за бюреткою очі спостерігача повинні розташовуватися чітко на рівні меніска рідини.

Титрування потрібно виконувати кілька разів. За остаточний результат приймають середню величину, яка обчислюється на підставі ряду паралельних визначень. Обсяг витраченого на титрування стандартного розчину не повинен перевищувати ємності бюретки. Титрування вважається закінченим, коли різниця паралельних визначень не перевищує  $\pm 0,1$  мл. Після закінчення титру-

вання розчин, який залишається в бюретці, зливають; після цього бюретку двічі промивають дистильованою водою, заповнюють її доверху водою і накривають верхній кінець бюретки ковпачком для захисту від пилу.



а б

Рисунок 3 – Піпетки:

а – піпетка Мора; б – градуйована піпетка

**Піпетки** – скляні трубки з розширенням у середній частині – "**піпетки з кулькою**" – "**піпетки Мора**" (рис. 3 а). У верхній частині піпетки є одна кругова позначка, яка визначає її місткість (1, 5, 10, 20, 25, 50, 100 мл), а її нижня частина витягнута в капіляр ("носик" піпетки). Піпетка такої форми призначена для точного відбору проб розчинів певного об'єму (аліквот).

У лабораторній практиці застосовують також **градуйовані піпетки** (рис. 3, б).

Це градуйовані циліндричні скляні трубки з відтягнутим кінцем, які мають різні значення ціни поділки. Такі піпетки використовують, як правило, для допоміжних операцій.

### **Правила користування піпетками**

- 1) піпетка повинна бути чистою;
- 2) носик піпетку занурюють у стаканчик з розчином і всмоктують його за допомогою резинові груші;
- 3) як тільки розчин у піпетці підніметься вище позначки, грушу швидко від'єднують від піпетки й швидко затуляють верхній отвір піпетки вказівним пальцем;
- 4) тримаючи вертикально над стаканчиком піпетку, її встановлюють таким чином, щоб позначка піпетки знаходилася на рівні очей, трохи послаблюють тиск вказівного пальця, щоб розчин почав поступово витікати в стаканчик доти, доки нижній меніск розчину не торкнеться позначки, після чого припиняють витікання розчину;
- 5) вводять носик піпетки до колби або склянки, куди потрібно перенести порцію розчину (не торкаючись стінок посудини) і зливають розчин;
- 6) при зливанні всього розчину категорично **не дозволяється** видувати з кінчика піпетки утримувану капілярними силами краплю розчину, тому що пі-



петка градуйована на вільний злив. Після того, як розчин стече з піпетки, торкаються піпеткою до горла колби (склянки) і ще 5–10 сек. чекають.

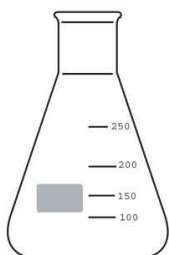


Рисунок 4 – Конічна колба

**Конічні колби** (рис. 4) – плоскодонні конічні колби місткістю 200–500 мл. Ці колби використовують при титруванні. В них вміщують піпеткою певний об'єм проб води або інших розчинів.

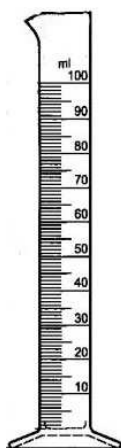


Рисунок 5 – Мірний циліндр

**Мірні градуйовані циліндри** (рис. 5) й **мензурки** (рис. 6) використовують для грубого відмірювання певного об'єму рідини.

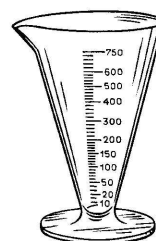


Рисунок 6 – Мензурка

**Хімічні стакани** (рис. 7) бувають різної ємкості (від 50 до 1000 мл), їх використовуються для допоміжних робіт з водними розчинами й органічними рідинами.



Рисунок 7 – Хімічний стакан

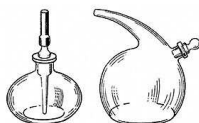


Рисунок 8 – Крапельниця

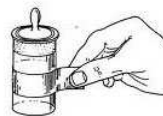


Рисунок 9 – Бюкс

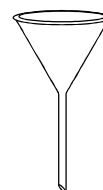


Рисунок 10 – Лійка

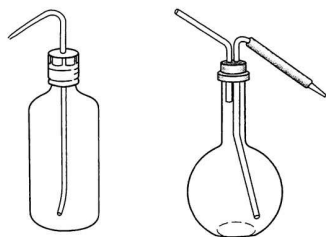


Рисунок 11 – Промивалка

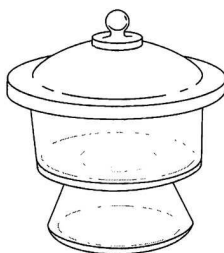


Рисунок 12 – Ексикатор



Рисунок 13 – Кристалізатор

**Бюкс** (рис. 9) – стаканчик з притертою пробкою, що використовують для зважування, висушування і зберігання речовин.

**Лійка лабораторна** (рис. 10) використовують для переливання рідин або їх фільтрування крізь паперові фільтри.

**Промивалка** (рис. 11) призначена для промивання осадів, посуду, тощо.

**Ексикатор** (рис. 12) – посуд, у якому підтримують певну вологість повітря (звичайно близьку до нуля), виготовлений з товстого скла; використовують для повільного висушування за кімнатної температури й зберігання гігроскопічних сполук.

**Кристалізатор** (рис. 13) – тонкостінний плоскодонний скляний посуд для перекристалізації речовин; застосовують у лабораторній практиці.

### Миття хімічного посуду

Хімічний посуд перед проведенням дослідів обов'язково необхідно ретельно вимити.

**Посуд вважається чистим, якщо після виливання з нього води на внутрішній поверхні посуду не залишається крапель.**

Новий або мало забруднений посуд достатньо вимити водою з додаванням до неї будь-якого миючого засобу, промити декілька разів водопровідною водою і ополоснути дистильованою водою.

Для миття забрудненого скляного посуду використовують наступні миючі засоби:

1. **Розчин соди**  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Рекомендують використовувати гарячий 30–40 % розчин  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Після миття посуд промивають декілька разів водопровідною і ополіскують дистильованою водою.

2. **Хромова суміш** – дуже ефективний миючий розчин. Забруднений посуд заповнюють на 1/3–1/4 хромовою сумішшю, обертальними рухами змочують усі стінки посуду, залишають стояти 1–2 хв. Після чого зливають хромову суміш назад у склянку (*ні в якому разі не у водопровідну раковину!*), посуд дуже ретельно промивають водопровідною водою, а потім 2—3 рази ополіскують дистильованою.

### Сушка посуду

Розрізняють: а) методи холодної сушки (без нагрівання); б) метод гарячого сушіння (при нагріванні). В разі потреби висушування скляного посуду, це роблять у сушильній шафі (**окрім мірного посуду, який забороняється висушувати нагріванням**). Використовувати висушений в шафі посуд можна тільки після повного його остигання.

Якщо роботу проводять з водними розчинами, то, як правило, сушка посуду нерациональна.

**Лабораторна робота № 2**  
**Метод нейтралізації. Приготування і стандартизація робочих розчинів**

**2.1 Самостійна підготовка**

**Запитання і задачі**

1. У чому суть методу нейтралізації, яка реакція лежить в основі методу?
2. Які речовини можна визначити методом нейтралізації і чому? Наведіть приклади.
3. Які робочі розчини використовують у методі нейтралізації? Якої концентрації їх готують і чому?
4. Які речовини використовують як вихідні, які вимоги до них ставляться?
5. Які індикатори використовують у методі нейтралізації? Що таке інтервал переходу й показник титрування індикатора?
6. На чому ґрунтується вибір індикатора, яке значення при цьому має стрибок рН на кривій титрування?
7. Скільки мілілітрів 37%-вого розчину  $\text{HCl}$  (густиною  $1,19 \text{ г/см}^3$ ) потрібно взяти, щоб приготувати 200 мл 0,1 н. розчину  $\text{HCl}$ ?
8. Скільки мілілітрів 2 М розчину  $\text{NaOH}$  потрібно взяти, щоб приготувати 500 мл 0,1 М розчину  $\text{NaOH}$ ?
9. Скільки грамів  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  необхідно взяти для приготування 500 мл 0,1 н. розчину. Для чого використовують цей розчин? Напишіть рівняння реакції.
10. На титрування 20 мл 0,1 н. розчину  $\text{NaOH}$  витрачено 25 мл розчину  $\text{HCl}$ . Визначити молярну та нормальну концентрації розчину  $\text{HCl}$ , кількість грамів  $\text{HCl}$ , що міститься в 1 л цього розчину.

**2.2 Робота в лабораторії**

**Посуд і реактиви**

1. Хлоридна кислота  $\text{HCl}$  (конц.).
2. Хлоридна кислота (фіксанал).
3. Натрій тетраборат  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (бура).
4. Натрій гідроксид  $\text{NaOH}$  (ч.д.а.).
5. Індикатори: метиловий жовтогарячий і фенолфталеїн (0,1% розчини).
6. Бюретка місткістю 25 мл.
7. Колби мірні (250, 500, 1000 мл).

8. Конічна колба місткістю 250 мл.

9. Піпетки місткістю 10, 20 мл.

## **2.3 Приготування і стандартизація робочих розчинів**

В якості робочих розчинів у методі нейтралізації використовують розчини кислот (найчастіше 0,1 М або 0,05 М розчин HCl) і розчини лугів (найчастіше 0,1 М або 0,05 М розчин NaOH).

### **2.3.1 Приготування і стандартизація 0,1 М розчину HCl**

#### **а) приготування 0,1 М розчину HCl з фіксаналу**

Фіксанали (стандарт-титри) — це запаяні в скляні ампули точно зважені маси твердих або точно відміряні об'єми рідких речовин, що необхідні для приготування виключно 1 л розчину певної концентрації (наприклад, 0,1 М або 0,05 М тощо). Щоб приготувати 0,1 М розчин HCl з фіксаналу, ампулу старанно вимивають і витирають. У мірну колбу ємністю 1 л вставляють лійку з вкладеним у неї бойком таким чином, щоб довгий кінець його ввійшов у трубку лійки, а короткий (гострий) був направлений догори. Дно вимитої ампули пробивають гострим кінцем бойка в лійці. Другим бойком пробивають верхню поверхню ампули і сильним струменем води повністю вимивають вміст ампули в колбу. Потім ретельно перемішують отриманий розчин і доводять його об'єм дистильованою водою до мітки. Отриманий розчин переливають у чисту склянку і наносять на неї маркування (концентрація, дата).

#### **б) приготування ~ 0,1 М розчину HCl з наявної кислоти**

У випадку відсутності фіксаналу, приймаючи до уваги леткість і токсичність хлоридної кислоти, її розчин готують наступним чином:

1) розраховують, яка кількість грамів HCl повинна міститися в 1 л 0,1 М розчину:

$$m(\text{HCl}) = c(\text{HCl}) \cdot M(\text{HCl}) \cdot V_p = 0,1 \cdot 36,46 \cdot 1 = 3,645 \text{ г};$$

2) оскільки чистої хлоридної кислоти не існує, то для подальших розрахунків визначають густину наявної хлоридної кислоти. Її виміряють ареометром, для чого останній занурюють у циліндр з кислотою, а потім за таблицею (див. Довідник хіміка) знаходять її відсоткову концентрацію за визначеною густиною кислоти;

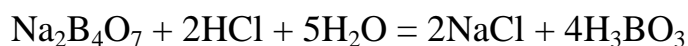
3) розраховують, у якій кількості кислоти, що є в лабораторії, міститься потрібне число грамів чистої HCl;

4) оскільки зважувати кислоту незручно, то перераховують її масу на об'єм  $V$ , виходячи із співвідношення  $V = \frac{m^0}{\rho^0}$ , (де  $m$  – маса кислоти, г;  $\rho$  – густина кислоти, г/см<sup>3</sup>);

5) відміряють визначений об'єм кислоти циліндром або піпеткою, розводять дистильованою водою до 1 л у мірній колбі і ретельно перемішують отриманий розчин. Розчин переливають у чисту склянку, наносять маркування (концентрація, дата).

#### **в) стандартизація приготованого ~ 0,1 М розчину HCl**

Стандартизацію розчину HCl проводять за первинним розчином бури ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), який був приготовлений з фіксаналу. Концентрація цього розчину  $c(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 0,1$  моль/л. В основі стандартизації лежить наступна реакція:



Молярну концентрацію хлоридної кислоти встановлюють титруванням розчину бури розчином хлоридної кислоти в присутності метилового жовтогарячого.

#### **Хід визначення**

1. Приготований розчин хлоридної кислоти наливають через лійку в ретельно вимиту бюретку, яку перед тим ополіскують невеликими порціями розчину (для виведення залишків води) вище нульової позначки. Заповнюють розчином носик бюретки, витиснувши з нього повітряні бульбашки. Потім прибирають лійку і встановлюють нижній край меніска розчину хлоридної кислоти на нульовій позначці.

2. Виконуючи всі правила, переносять піпеткою, яку двічі ополіскують розчином бури, в чисту конічну колбу 10 або 20 мл розчину бури, не видуваючи останню краплю з піпетки, а знімаючи її дотиком кінця піпетки до внутрішньої стінки колби для титрування, додають 2 – 3 краплини метилового жовтогарячого, після чого колбу підставляють під бюретку таким чином, щоб кінець бюретки ввійшов у колбу на 1–2 см, і починають титрування, поклавши заздалегідь під колбу білий аркуш паперу. Титрування проводять, підтримуючи колбу правою рукою, а лівою, відкриваючи кран бюретки, обережно невеликими порціями доливають хлоридну кислоту, при цьому вміст колби безперервно перемішують плавними обертальними рухами.

Титрування вважають закінченим у той момент, коли забарвлення індикатора в розчині перейде (від додавання однієї краплі хлоридної кислоти) з жовтого в жовтогаряче ( $\text{pH} = 4$ ).

Під час титрування зручно користуватися ”свідком”. Для цього в окрему колбу відміряють циліндром 50 мл дистильованої води, додають 1 – 2 краплини, метилового жовтогарячого, а з бюретки – 1 краплину розчину хлоридної кислоти. Розчин повинен мати помітне жовтогаряче забарвлення. При користуванні “свідком” титрування закінчують, коли розчин прийме колір “свідка”. Визначають за бюреткою (з точністю до сотих мілілітра) об’єм розчину кислоти, витраченої на титрування і занотовують дані в журнал.

Титрування повторюють кілька разів до отримання не менше, ніж трьох результатів, що відрізняються не більше, як на 0,1 мл, причому кожного разу рівень розчину в бюретці треба встановлювати на нуль, а при відліку стежити за тим, щоб око було на рівні меніску.

Отримані результати занотовують у вигляді таблиці:

№ п/п	Об’єм (мл) розчину бури, взятого на титрування	$c(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ , моль/л	Об’єм (мл) розчину $\text{HCl}$ , витраченого на титрування	$c(\text{HCl})$ , моль/л
1.				
2.				
3.				

Знаходять середнє значення об’ємів хлоридної кислоти, витрачених на титрування, враховуючи тільки результати, що сходяться, і визначають її концентрацію зі співвідношення:

$$c(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot V(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}),$$

$$c(\text{HCl}) = \frac{c(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot V(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{V(\text{HCl})}, \text{ моль/л.}$$

де  $c(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$  – молярна концентрація еквівалента бури, моль/л;

$c(\text{HCl})$  – молярна концентрація хлоридної кислоти, моль/л;

$V(1/2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$  і  $V(\text{HCl})$  – об’єми відповідних розчинів, мл.

### 2.3.2 Приготування і стандартизація ~ 0,1 М робочого розчину луку

У методі нейтралізації в якості розчинів лугів використовують зазвичай 0,1 М розчин гідроксиду натрію. Оскільки  $\text{NaOH}$  енергійно реагує з  $\text{CO}_2$ , що входить до складу повітря, утворюючи на поверхні реактиву карбонати, та є гігроскопічним, то його розчин готують швидко, за приблизною наважкою.

#### а) приготування ~ 0,1 М розчину $\text{NaOH}$ за наважкою

Для приготування 1 л 0,1 М розчину гідроксиду натрію наважка  $\text{NaOH}$  повинна бути 4 г ( $m(\text{NaOH}) = 0,1 \cdot 40 \cdot 1 = 4$  г), але замість розрахованих 4 г  $\text{NaOH}$  беруть 5–6 г. Наважку зважують швидко на технічних вагах у закритому бюксі, висипають її у мірну колбу ємністю 1 л, бюкс ополіскують 2–3 рази

малими порціями дистильованої води. У колбу доливають невелику кількість води, а коли реактив повністю розчиниться, дають розчину охолонути і доводять об'єм розчину дистильованою водою до позначки. Ретельно перемішують і переливають у чисту склянку. Наносять маркування (концентрація, дата).

**б) приготування робочого ~0,1 М розчину NaOH методом розведення з 1 М розчину NaOH**

1М розчин NaOH готують заздалегідь, виходячи з того, що для приготування, наприклад, 1 л цього розчину потрібна наважка:

$$m(\text{NaOH}) = c_{\text{H}} \cdot M(\text{NaOH}) \cdot V = 1 \cdot 40 \cdot 1 = 40 \text{ г}$$

Наважку беруть більшу (до 50 г) і готують розчин.

**Отриманий ~ 1М розчин є вихідним для подальшої роботи студентів.**

Кожен студент отримує індивідуальне завдання на приготування певного об'єму ( $V_2$ ) ~ 0,1 М розчину NaOH з 1 М розчину NaOH, виходячи з того, що в наявності є мірні колби місткістю 100, 110, 200, 220, 250 і 500 мл.

Для приготування необхідного розчину слід розрахувати об'єм 1М розчину NaOH ( $V_1$ ), який потрібно взяти для приготування певного об'єму 0,1М розчину NaOH ( $V_2$ ). Наприклад, для приготування 100 мл 0,1 М розчину NaOH об'єм 1М розчину NaOH розраховують із співвідношення:

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2,$$
$$V_1 = \frac{c_2 \cdot V_2}{c_1} = \frac{0,1 \cdot 100}{1} = 10 \text{ мл}$$

де  $c_1$ — молярна концентрація NaOH в розчині, з якого готують;

$c_2$  — молярна концентрація NaOH в розчині, який потрібно приготувати;

$V_1$  — об'єм розчину, з якого готують;

$V_2$  — об'єм розчину, який потрібно приготувати.

Отже об'єм 1М розчину NaOH, який потрібно взяти для приготування 100 мл 0,1М розчину дорівнює 10 мл.

Для приготування 100 мл 0,1 М розчину NaOH піпеткою набирають 10 мл 1М розчину NaOH і переносять його в чисту мірну колбу місткістю 100 мл, дистильованою водою доводять об'єм розчину до позначки, ретельно перемішують.

**в) Стандартизація приготованого ~ 0,1 М розчину NaOH**

Стандартизацію розчину NaOH виконують за відстандартизованим робочим розчином HCl або за 0,1 М розчином HCl, який приготували з фіксаналу.

Для титрування сильної кислоти гідроксидом натрію можна вибрати будь-який індикатор, рН якого найближче підходить до рН = 7 (точка еквівале-

тності). У випадку титрування сильних кислот лугами (або навпаки) можна використовувати і метиловий жовтогарячий, і фенолфталеїн.

**Хід визначення.** Бюретку заповнюють розчином NaOH. У конічну колбу об'ємом 200–250 мл піпеткою вміщують 10–20 мл 0,1 М розчину HCl, додають 3–4 краплини **метилового жовтогарячого** і швидко титрують розчином NaOH до переходу кольору від червоного через жовтогарячий до жовтого від однієї краплини NaOH ( $pH = 4,4$ ). З **фенолфталеїном** розчин HCl титрують від безкольорового до слабо рожевого забарвлення ( $pH = 9$ ), яке не зникає протягом 30 секунд. (Чи є різниця в результатах титрування і чому? Поясніть, чому при титруванні сильних кислот лугами (або навпаки) можна використовувати і метиловий жовтогарячий і фенолфталеїн?) Титрування повторюють не менше ніж 3 рази; різниця у вимірюванні об'єму не повинна перевищувати 0,1 мл. Отримані результати занотують до журналу у вигляді таблиці:

№ п/п	Об'єм (мл) розчину HCl, взятого на титрування	$c(HCl)$ , моль/л	Об'єм (мл) розчину NaOH, витраченого на титрування	$c(NaOH)$ , моль/л
1.				
2.				
3.				

Розрахунок молярної концентрації лугу  $c(NaOH)$  виконують за формулою

$$c(NaOH) = \frac{c(HCl) \cdot V(HCl)}{V(NaOH)},$$

де  $c(HCl)$  – молярна концентрація хлоридної кислоти в розчині, моль/л;

$V(HCl)$  – об'єм розчину хлоридної кислоти, який взяли для титрування, мл;

$V(NaOH)$  – об'єм розчину лугу, який пішов на титрування, мл.

### Лабораторна робота № 3

#### Визначення кислотності та лужності води

##### 3.1 Самостійна підготовка

##### Запитання і задачі:

1. Що таке кислотність води, присутністю яких сполук вона зумовлена?
2. Що таке загальна, вільна, активна кислотність води?
3. Як визначають різні форми кислотності води?
4. Що таке лужність води, присутністю яких сполук вона зумовлена?
5. Що розуміють під загальною та вільною лужністю води?
6. Що таке гідрокарбонатна, карбонатна та гідратна лужність води?



7. Як визначають різні форми лужності?

8. При визначенні кислотності стічних вод на титрування 100 мл води за фенолфталеїном витрачено 8 мл, а за метилоранжем 3 мл 0,1Н розчину NaOH. Розрахуйте усі види кислотності води. Яким є за таких умов рН води?

9. На титрування 100 мл досліджуваної води витрачено за метилоранжем 5 мл, а за фенолфталеїном 2 мл 0,1Н розчину HCl. Які показники якості води можна розрахувати за цими даними? Чи придатна вода для питних цілей?

10. При визначенні активної кислотності води знайдено, що рН її дорівнює 4. Чому дорівнює концентрація йонів Гідрогену в цій воді?

11. рН води дорівнює 6. Які показники якості води можна визначити методом нейтралізації?

12. Скільки грамів  $\text{CH}_3\text{COOH}$  міститься у розчині, якщо на його титрування витрачено 15 мл 0,1 н. розчину NaOH.

### 3.2 Робота в лабораторії

#### Посуд і реактиви

1. 0,1 М розчин NaOH;
2. 0,1 М розчин HCl.
3. Індикатори: метиловий жовтогарячий (метилоранж) і фенолфталеїн (0,1%-ві розчини).
4. Бюретка місткістю 25 мл.
5. Конічна колба місткістю 200–250 мл.
6. Піпетки місткістю 100 мл.

### 3.3 Кислотність води. Загальні відомості

Під кислотністю води розуміють вміст у воді речовин, що реагують з 0,1 М розчином NaOH. *Визначення кислотності проводять, як правило, одразу після відбору проби води.*

Кислотність природних незабруднених вод зумовлена:

- вмістом розчиненого карбону (IV) оксиду  $\text{CO}_2$ ;
- вмістом гумінових та інших слабких органічних кислот.

Величина рН таких природних вод більше за 4,4. Якщо рН води менша ніж 4,4, то така вода може бути забруднена сильними мінеральними кислотами або солями, що утворені сильними кислотами й слабкими гідроксидами, які у воді гідролізуються з утворенням кислого середовища.

Визначення кислотності ґрунтується на титруванні проби води 0,1 М розчином NaOH до певних значень рН, які фіксуються за допомогою кольорових індикаторів або рН-метрично.

Відомо, що при титруванні електрометричним методом за допомогою рН-метру, кінець титрування вільної кислотності має місце при  $\text{pH} \approx 4,4$ , а загальної кислотності – при  $\text{pH} \approx 8,3$ .

При титруванні з використанням індикаторів метилового жовтогарячого і фенолфталеїну кінцю титрування вільної кислотності відповідає значення  $\text{pH} = 4,4$  (жовте забарвлення метилоранжу), а загальної кислотності – значення  $\text{pH} = 9$  (слабке рожеве забарвлення фенолфталеїну).

Якщо рН досліджуваної води більше за 9 (забарвлення фенолфталеїну рожеве), то її кислотність дорівнює нулю.

### **3.3.1 Методика визначення загальної кислотності (рН від 0 до 9)**

У конічну колбу місткістю 200–250 мл піпеткою відбирають 100 мл досліджуваної води, додають 3–4 краплини фенолфталеїну і титрують 0,1 М розчином NaOH до появи слабкого рожевого забарвлення розчину, яке не повинно зникати протягом 2-3 хв. Титрування повторити декілька разів до отримання не менше, ніж трьох результатів, що відрізняються не більше, ніж на 0,1 мл.

Загальну кислотність (ммоль/л) розраховують за формулою

$$K_{\text{заг.}} = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})}, \quad (3.1)$$

де  $c(\text{NaOH})$  – молярна концентрація NaOH у розчині, моль/л;

$V(\text{NaOH})$  – об'єм робочого розчину NaOH, витрачений на титрування з фенолфталеїном, мл;

$V(\text{H}_2\text{O})$  – об'єм проби води, мл.

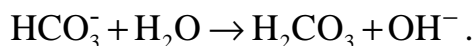
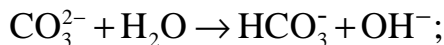
### **3.3.2 Методика визначення вільної кислотності (рН < 4,4)**

У конічну колбу місткістю 250–350 мл піпеткою наливають 100 мл досліджуваної води, додають 3–4 краплини метилового жовтогарячого і титрують 0,1 М розчином NaOH до зміни кольору від червоного до жовтого. Якщо при додаванні до проби води метилового жовтогарячого забарвлення води стає жовтим, то це означає, що вільна кислотність дорівнює нулю. Вільну кислотність  $K_{\text{в}}$  розраховують за формулою (3.1).

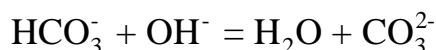
## **3.4 Лузність води. Загальні відомості**

Під лузністю природних або очищених вод розуміють спроможність деяких їхніх компонентів реагувати з еквівалентною кількістю сильних кислот. Лузність обумовлена наявністю у воді гідроксид-іонів і аніонів слабких кислот

(карбонатів, гідрокарбонатів, силікатів, боратів, сульфідів, гідросульфідів, сульфідів, гідросульфідів, аніонів гумінових кислот, фосфатів). Зазвичай **загальна лужність** визначається тільки аніонами  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  (через незначну концентрацію інших йонів). Аніони, гідролізуючись, утворюють гідроксильні йони  $\text{OH}^-$ :



Одночасно всі аніони існувати не можуть унаслідок протікання кислотно-лужної взаємодії:



Йони  $\text{HCO}_3^-$  існують у інтервалі рН 4–9. При рН < 9 тільки гідрокарбонат-іони зумовлюють загальну лужність води. Йони  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  існують при рН > 9 і зумовлюють вільну лужність води.

Метод визначення загальної лужності води і її компонентів базується на титруванні проби води 0,1М розчином  $\text{HCl}$  у присутності метилового жовтого-рячого до переходу забарвлення від жовтого до жовтогарячого. При цьому можливий перебіг таких реакцій:



Вільну лужність визначають титруванням проби води 0,1М розчином  $\text{HCl}$  у присутності фенолфталеїну до знебарвлення розчину (рН < 8,2).

***Якщо титрування проводити за допомогою рН-метру (електрометричний метод), то кінець титрування вільної лужності має місце при рН ≈ 8,3, а загальної лужності при рН ≈ 4,5.***

При звичайному титруванні з використанням індикаторів метилового жовтогарячого і фенолфталеїну вільній лужності відповідає кількість 0,1 М розчину  $\text{HCl}$ , при якій рН розчину досягає значення 8,2 (знебарвлення фенолфталеїну), а загальній лужності – значення рН = 4 (перехід жовтого забарвлення в жовтогаряче). Якщо рН досліджуваної води менше за 4 (забарвлення метилового жовтогарячого – жовтогаряче або червоне), то її лужність дорівнює нулю.

*Визначення лужності треба проводити безпосередньо після відбору проби води, але не пізніше, ніж через 24 год.*

### 3.4.1 Методика визначення вільної лужності (рН > 9)

У конічну колбу на 200-250 мл відміряють піпеткою 100 мл досліджуваної води, додають 3-4 краплини фенолфталеїну і титрують 0,1 М розчином НСІ до знебарвлення розчину від однієї краплини розчину НСІ.

Вільну лужність ( $L_{\text{в.}}$ ) розраховують за формулою

$$L_{\text{в.}} = \frac{c(\text{НСІ}) \cdot V(\text{НСІ}) \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})}, \text{ ммоль/л} \quad (3.5)$$

де  $c(\text{НСІ})$  – молярна концентрація НСІ в розчині, моль/л;

$V(\text{НСІ})$  – об'єм 0,1 М розчину НСІ, витрачений на титрування в присутності фенолфталеїну, мл;

$V(\text{H}_2\text{O})$  – об'єм проби води, що взяли для дослідження, мл.

### 3.4.2 Методика визначення загальної лужності води

У конічну колбу місткістю 250 мл піпеткою відміряють 100 мл досліджуваної води, додають 3–4 краплини метилового жовтогарячого і титрують 0,1 М робочим розчином НСІ до переходу забарвлення від жовтого до жовтогарячого (рН = 4).

Розрахунок лужності загальної ( $L_{\text{заг.}}$ ) ведуть за формулою

$$L_{\text{заг.}} = \frac{c(\text{НСІ}) \cdot V(\text{НСІ}) \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})}, \text{ ммоль/л} \quad (3.6)$$

де  $c(\text{НСІ})$  – молярна концентрація НСІ у розчині, моль/л;

$V(\text{НСІ})$  – об'єм 0,1 М розчину НСІ, витрачений на титрування в присутності метилового жовтогарячого, мл;

$V(\text{H}_2\text{O})$  – об'єм проби води, що взяли для дослідження, мл.

**Примітка.** Загальну й вільну лужність можна визначити в інший спосіб – в одній пробі води.

**Хід визначення.** Спочатку знаходять вільну лужність, титруючи пробу води 0,1 М розчином НСІ з фенолфталеїном ( $V_1$ ) до знебарвлення (див. дослід 3.4.1). Потім до цієї ж проби води, після зникнення рожевого забарвлення, додають 3–4 краплини метилового жовтогарячого і продовжують титрувати 0,1 М розчином НСІ до переходу забарвлення від жовтого до жовтогарячого ( $V_2$ ).

Тоді, вільну лужність розраховують за формулою (3.5), а загальну лужність за формулою

$$L_{\text{заг.}} = \frac{c(\text{НСІ}) \cdot (V_1(\text{НСІ}) + V_2(\text{НСІ})) \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})} \quad (3.7)$$

За результатами такого визначення різних видів лужності води можна розкласти лужність на **гідратну, карбонатну й гідрогенкарбонатну** та оцінити внесок кожної з них у загальну лужність води.

1. Якщо  $V_1 = V_2$ , то лужність води зумовлена виключно йонами  $\text{CO}_3^{2-}$  і така лужність має назву карбонатної лужності. Для обчислення карбонатної лужності використовують об'єм  $2V_1$ .

2. Якщо  $V_1 > V_2$ , то компонентами лужності води є йони  $\text{CO}_3^{2-}$  і  $\text{OH}^-$ . Ці йони зумовлюють карбонатну й гідратну лужність, відповідно. Для обчислення карбонатної лужності використовують об'єм  $2V_2$ , гідратної лужності – об'єм  $(V_1 - V_2)$ .

3. Якщо  $V_1 < V_2$  то компонентами лужності води є йони  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ . Ці йони зумовлюють карбонатну й гідрогенкарбонатну лужність води. Для обчислення карбонатної лужності використовують об'єм  $2V_1$ , а для обчислення гідрокарбонатної  $(V_2 - V_1)$ . Загальну лужність обчислюють з урахуванням  $(V_2 + V_1)$ .

***Згідно з ДСанПіН 2.2.4-171-10 загальна лужність питної води повинна бути в межах 0,5-6,5.***

## **Лабораторна робота № 4**

### ***Визначення вмісту форм карбонатної кислоти***

#### **4.1 Самостійна підготовка**

##### ***Запитання і задачі***

1. Що називають вільною, напівзв'язаною та зв'язаною карбонатною кислотою?

2. Що таке рівноважна карбонатна кислота, як змінюється її наявність при підвищенні карбонатної твердості води і зростанні концентрації йонів  $\text{Ca}^{2+}$  ?

3. Яка карбонатна кислота називається агресивною? Поясніть дію агресивної карбонатної кислоти на бетон і корозію металевих труб.

4. Методика визначення вільної карбонатної кислоти, карбонат- і гідрокарбонат-іонів.

5. Які форми карбонатної кислоти можна визначити за умови, що рН досліджуваної води дорівнює 10?

6. На титрування 100 мл води в присутності метилоранжу витрачено 5,6 мл 0,1н. розчину NaOH, а на титрування 100 мл води в присутності фенолфталеїну – 1,5 мл 0,1 н. розчину HCl. Розрахуйте вміст форм карбонатної кислоти, які можна визначити за цими даними.

7. Визначити концентрацію  $\text{HCO}_3^-$  -іона у воді за умов, що  $\text{pH} = 9$ , концентрація  $\text{CO}_3^{2-}$  - іона дорівнює  $6 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Константа дисоціації карбонатної кислоти за другим ступенем  $K_2 = 4,69 \cdot 10^{-11}$ ,  $t = 25^\circ\text{C}$ .

## 4.2 Робота в лабораторії

### Посуд і реактиви

1. 0,1М розчин NaOH; 0,1М розчин HCl.
2. Індикатори: 0,1% - ві розчини фенолфталеїну та метилоранжу (метиловий жовтогогарячий).
3. Бюретка місткістю 25 мл.
4. Конічна колба місткістю 250 мл.
5. Піпетка місткістю 100 мл.

### 4.3 Аналітичне визначення форм карбонатної кислоти

Карбонатна кислота (вуглекислота) у воді може бути присутня в трьох формах: **вільна ( $\text{CO}_2$ )**, **напівз'язана ( $\text{HCO}_3^-$ )** і **зв'язана ( $\text{CO}_3^{2-}$ )**.

**Карбон (IV) оксид  $\text{CO}_2$** , під час розчинення у воді, частково вступає з нею у взаємодію з утворенням карбонатної кислоти. Окремо визначити вміст карбон (IV) оксиду і карбонатної кислоти у воді важко, тому сумарну концентрацію цих компонентів приймають за концентрацію **вільної карбонатної кислоти**. Так як тільки близько 1% розчиненого карбон (IV) оксиду утворює карбонатну кислоту, розрахунок вмісту вільної карбонатної кислоти ведуть на карбон (IV) оксид  $\text{CO}_2$ . Концентрація вільної карбонатної кислоти в поверхневих водах може досягати 10—30 мг/л.

**Напівзв'язаною** формою карбонатної кислоти у воді є **гідрогенкарбонат-іони  $\text{HCO}_3^-$** , які утворюються в процесі дисоціації карбонатної кислоти за 1-й ступенем:  $\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ , а також у результаті розчинення карбонатних порід під дією карбонатної кислоти:



Гідрогенкарбонат-іони це найпоширеніша форма карбонатної кислоти в природних водах (до 400 мг/л). Вони зумовлюють лужність і карбонатну твердість води.

При дисоціації карбонатної кислоти за 2-м ступенем утворюються карбонат-іони:



Карбонат-іони містяться тільки в лужних водах (при  $\text{pH} > 9$ ) у присутності йонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$ . Вміст  $\text{CO}_3^{2-}$  у природних водах невеликий внаслідок малої розчинності кальцій карбонату.

Одночасно всі три форми карбонатної кислоти у воді існувати не можуть. Кожна з форм існує в певному інтервалі  $\text{pH}$ . З іншого боку, саме наявність тієї чи іншої форми карбонатної кислоти зумовлює те чи інше  $\text{pH}$  води. На рисунку 4.1 наведена залежність відсоткового вмісту форм карбонатної кислоти від  $\text{pH}$  води.

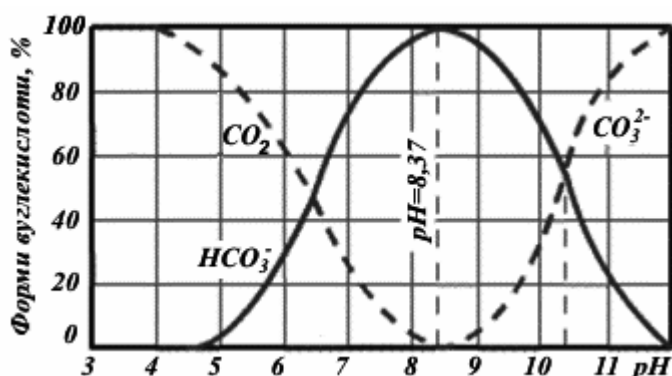


Рисунок 4.1 – Залежність відсоткового вмісту форм карбонатної кислоти від  $\text{pH}$  води

Згідно рисунку 4.1:

- якщо  $\text{pH} \leq 4,4$  у воді присутня тільки вільна карбонатна кислота.
- в інтервалі  $\text{pH} 4,4 - 8,37$  у рівновазі знаходяться дві форми карбонатної кислоти –  $\text{CO}_2$  і  $\text{HCO}_3^-$ , причому концентрація гідрогенкарбонат-іонів зростає з підвищенням  $\text{pH}$  і досягає максимального значення при  $\text{pH} 8,37$ .
- в інтервалі  $\text{pH} 8,37 - 12$  у рівновазі знаходяться йони  $\text{HCO}_3^-$  і  $\text{CO}_3^{2-}$ ;
- при  $\text{pH} > 12$  – тільки йони  $\text{CO}_3^{2-}$ .

#### 4.3.1 Визначення вмісту вільної карбонатної кислоти $\text{CO}_2$ ( $4,4 < \text{pH} < 9$ )

Вільна карбонатна кислота за  $\text{pH}$  більше 4,4 зумовлює загальну кислотність природних питних вод (рис. 4.1). Тому визначення вмісту  $\text{CO}_2$  проводять титруванням проби води 0,1 М розчином  $\text{NaOH}$  у присутності фенолфталеїну ( $\text{pT} = 9$ ) від безбарвного до слабко рожевого кольору. При цьому  $\text{CO}_2$  переходить у гідрогенкарбонат-іон:



**Методика визначення.** Піпеткою відміряють 100 мл досліджуваної води, додають 3–4 краплини фенолфталеїну і титрують 0,1 М розчином NaOH. При цьому кожен раз закривають колбу гумовим корком і перемішують вміст колби плавним похитуванням до появи слабого рожевого забарвлення розчину, яке не повинно зникати протягом 2 – 3 хв.

Розрахунок концентрації вільної карбонатної кислоти (ммоль/л) виконують за формулою

$$X(\text{CO}_2) = K_{\text{заг.}} = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})}. \quad (4.2)$$

Вміст вільної карбонатної кислоти (мг/л) розраховують як

$$Y(\text{CO}_2) = X(\text{CO}_2) \cdot M(\text{CO}_2), \quad (4.3)$$

де  $M(\text{CO}_2)$  – молярна маса  $\text{CO}_2$ , що дорівнює 44 г/моль (фактор еквівалентності  $\text{CO}_2$ , згідно з рівнянням (4.1), дорівнює 1).

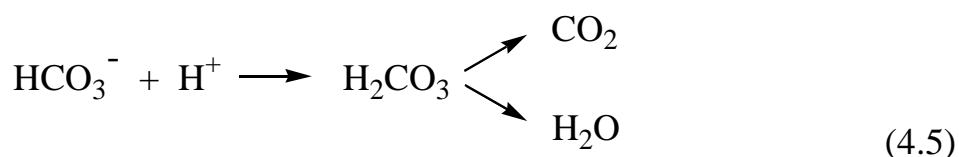
Якщо рН води менше за 4,4, то концентрацію вільної вуглекислоти слід розраховувати як

$$X(\text{CO}_2) = K_{\text{заг.}} - K_{\text{в.}} - K_{\text{гум.}}, \text{ ммоль/л.} \quad (4.4)$$

### 4.3.2 Визначення вмісту гідрогенкарбонат-іонів $\text{HCO}_3^-$

(напівзв'язаної карбонатної кислоти) – інтервал рН  $4 < \text{pH} < 9$

В інтервалі рН 4 – 9 гідрогенкарбонат-іони ( $\text{HCO}_3^-$ ), унаслідок гідролізу, зумовлюють загальну лужність води (див. рис. 4.1). Тому їх вміст визначають титруванням проби води 0,1 М розчином HCl у присутності метилового жовтогарячого:



Вибір індикатора обумовлений наявністю слабо-кислого середовища в точці еквівалентності, що впливає з рівняння (4.5).

**Методика визначення.** В конічну колбу піпеткою відміряють 100 мл досліджуваної води, додають 3–4 краплини метилового жовтогарячого і титрують 0,1 М розчином HCl від жовтого до жовтогарячого забарвлення індикатора (рН = 4).

Розрахунок концентрації йонів  $\text{HCO}_3^-$  (ммоль/л) проводять за формулою

$$X(\text{HCO}_3^-) = L_{\text{заг.}} = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})}, \quad (4.6)$$



Вміст йонів  $\text{HCO}_3^-$  (мг/л) розраховують як

$$Y(\text{HCO}_3^-) = X(\text{HCO}_3^-) \cdot M(\text{HCO}_3^-), \quad (4.7)$$

де  $M(\text{HCO}_3^-)$  – молярна маса  $\text{HCO}_3^-$  – іонів, що дорівнює 61 г/моль (фактор еквівалентності йонів  $\text{HCO}_3^-$ , згідно з рівнянням (4.5), дорівнює 1).

#### 4.3.3 Визначення карбонат-іонів $\text{CO}_3^{2-}$ і гідрогенкарбонат-іонів $\text{HCO}_3^-$

у воді за спільної їх присутності (pH > 8,4)

##### а) визначення вмісту йонів $\text{CO}_3^{2-}$

При pH більше за 8,4 карбонат – іони внаслідок гідролізу зумовлюють вільну лужність води. Тому їх вміст визначають титруванням проби води 0,1 М розчином  $\text{HCl}$  у присутності фенолфталеїну від рожевого до слабо рожевого забарвлення, яке зникає від однієї краплини розчину  $\text{HCl}$ . При цьому відбувається реакція:



**Методика визначення.** В конічну колбу місткістю 250 мл відміряють піпеткою 100 мл досліджуваної води, додають 3–4 краплини фенолфталеїну і титрують 0,1 М розчином  $\text{HCl}$  до зникнення рожевого забарвлення ( $V_1$ ).

Розрахунок концентрації йонів  $\text{CO}_3^{2-}$  (ммоль/л) виконують за формулою

$$X(\text{CO}_3^{2-}) = L_{\text{в.}} = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V_1(\text{HCl}) \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})}, \quad (4.9)$$

де  $V_1$  – об'єм 0,1 М розчину  $\text{HCl}$ , що пішов на титрування у присутності фенолфталеїну, мл.

Вміст йонів  $\text{CO}_3^{2-}$  (мг/л) розраховують як

$$Y(\text{CO}_3^{2-}) = X(\text{CO}_3^{2-}) \cdot M(\text{CO}_3^{2-}), \quad (4.10)$$

де – молярна маса йонів  $\text{CO}_3^{2-}$ , що дорівнює 60 г/моль (фактор еквівалентності йонів  $\text{CO}_3^{2-}$ , згідно з рівнянням (4.8), дорівнює 1).

Розчин не виливають, а діють так, як описано нижче.

##### б) визначення вмісту йонів $\text{HCO}_3^-$

**Методика визначення вмісту йонів  $\text{HCO}_3^-$**

До відтитрованої з фенолфталеїном проби води (див. дослід 4.3.3, а) додають 3–4 краплини метилового жовтогарячого і титрують 0,1 М розчином  $\text{HCl}$  до появи жовтогарячого забарвлення ( $V_2$ ). При цьому гідрогенкарбонат – іони (і наявні раніше, і ті, що утворилися при титруванні  $\text{CO}_3^{2-}$ -іонів) перетворюються у вільну карбонатну кислоту (див. рівняння (4.5)).

Розрахунок концентрації іонів  $\text{HCO}_3^-$  (ммоль/л) виконують за формулою

$$X(\text{HCO}_3^-) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot (V_2(\text{HCl}) - V_1(\text{HCl})) \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})}, \quad (4.11)$$

де  $V_2$  – об'єм  $\text{HCl}$ , що пішов на титрування з метиловим жовтогарячим, мл;

$V_1$  – об'єм  $\text{HCl}$ , що пішов на титрування проби води з фенолфталеїном, мл.

Вміст іонів  $\text{HCO}_3^-$  (мг/л) розраховують за формулою (4.7).

## Лабораторна робота № 5

### Визначення карбонатної твердості води

#### 5.1 Самостійна підготовка

##### Запитання і задачі

1. Що таке карбонатна твердість води, в яких одиницях вона вимірюється?
2. Наявністю яких сполук у воді зумовлена карбонатна твердість?
3. Як визначають карбонатну твердість? Дати обґрунтування вибору індикатора при визначенні карбонатної твердості.
4. Скласти рівняння реакції:
  - а) розкладання кальцій гідрогенкарбонату і магній гідрогенкарбонату;
  - б) гідроліз кальцій гідрогенкарбонату і магній гідрогенкарбонату;
  - в) взаємодія кальцій гідрогенкарбонату з хлоридною кислотою та кальцій гідроксидом.
5. Твердість води, що містить кальцій гідрогенкарбонат, дорівнює 3 ммоль/л. Скільки грамів кальцій гідрогенкарбонату містить 1 м<sup>3</sup> цієї води?
6. На титрування 100 мл води в присутності метилоранжу витрачено 5 мл 0,1 М розчину  $\text{HCl}$ . Після кип'ятіння цієї води протягом години на титрування 100 мл води витрачено 1,5 мл 0,1 М розчину  $\text{HCl}$ . Визначити усувну та неусувну карбонатну твердість води.
7. У 100 л води розчинено 24,6 г кальцій гідрогенкарбонату, 12,9 г магній сульфату і 8,6 г кальцій хлориду. Розрахуйте всі види твердості води. Чи придатна вода для питних цілей?
8. Твердість води, у якій розчинено тільки кальцій гідрогенкарбонат, дорівнює 5 ммоль/л. Який об'єм 0,1 н розчину  $\text{HCl}$  потрібен для реакції з кальцій гідрогенкарбонатом, що міститься в 200 мл цієї води?

## Загальні відомості

**Карбонатна твердість** природної води зумовлена присутністю у воді кальцій і магній гідрогенкарбонатів, які зумовлюють також лужність води.

Методом нейтралізації (прямим титруванням) неможливо визначити вміст йонів кальцію і магнію, які зумовлюють твердість води, але цілком можливо визначити вміст гідрогенкарбонат-іонів  $\text{HCO}_3^-$ , які еквівалентно зв'язані з йонами кальцію і магнію, тобто

$$n(1/2(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})) = n(\text{HCO}_3^-).$$

Таким чином, карбонатну твердість води можна визначити *замісним титруванням* йонів  $\text{HCO}_3^-$ . Розрахунок карбонатної твердості (ммоль/л) визначається значенням рН води:

$$\text{за умови } \text{pH} > 9 \quad T_{\text{к}} = X(\text{HCO}_3^-) = L_{\text{заг.}} - L_{\text{в.}}; \quad (5.1)$$

$$\text{за умови } \text{pH} < 9 \quad T_{\text{к}} = X(\text{HCO}_3^-) = L_{\text{заг.}}, \text{ оскільки } L_{\text{в.}} = 0. \quad (5.2)$$

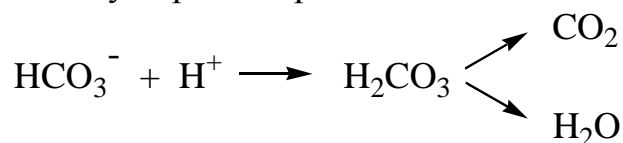
### 5.2 Робота в лабораторії

#### *Посуд і реактиви:*

1. Колби для титрування місткістю 250 мл.
2. Піпетки місткістю 100 мл.
3. Бюретки місткістю 25 мл.
4. Робочий розчин; 0,1 М НСІ.
5. Індикатор метилоранж (метиловий жовтогарячий).

#### 5.2.1 Хід визначення карбонатної твердості води за умови $\text{pH} < 9$

У конічну колбу місткістю 250 мл піпеткою додають 100 мл досліджуваної води. Додають 2-3 краплини метилового жовтогарячого. Титрують пробу води 0,1 М робочим розчином НСІ до переходу забарвлення від жовтого до жовтогарячого ( $V_1$ ). При цьому перебігає реакція:



Титрування повторити кілька разів, вибрати три результати, що збігаються, і визначити середній об'єм 0,1 М розчину НСІ. Карбонатну твердість ( $T_{\text{к}}$ ) розраховують за формулою

$$T_{\text{к}} = X(\text{HCO}_3^-) = L_{\text{заг.}} = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})}, \text{ ммоль/л}, \quad (5.3)$$

де  $c(\text{HCl})$  – молярна концентрація НСІ у робочому розчині, моль/л;

$V(\text{HCl})$  – об'єм робочого розчину НСІ, витрачений на титрування, мл;

$V(\text{H}_2\text{O})$  – об'єм проби води, мл.

### 5.2.2 Хід визначення карбонатної твердості води за умови рН > 9

а) до 100 мл проби води додають 2-3 краплини розчину фенолфталеїну і титрують 0,1 М розчином НСІ до знебарвлення ( $V_1$ );

б) до 100 мл проби води додають 2 – 3 краплини метилового жовтогарячого і титрують 0,1 М розчином НСІ від жовтого до жовтогарячого кольору ( $V_2$ ).

Твердість карбонатну ( $T_K$ ) обчислюють за формулою:

$$T_K = \frac{c(\text{HCl}) \cdot (V_2(\text{HCl}) - V_1(\text{HCl})) \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})} \text{ ммоль-екв/л,} \quad (5.4)$$

де  $V_2(\text{HCl})$  – об'єм 0,1 М розчину НСІ, який пішов на титрування у присутності метилового жовтогарячого, мл;

$V_1(\text{HCl})$  – об'єм 0,1 М розчину НСІ, який пішов на титрування у присутності фенолфталеїну, мл;

$c(\text{HCl})$  – молярна концентрація НСІ у розчині, моль/л;

$V(\text{H}_2\text{O})$  – об'єм проби води, взятий для аналізу, мл.

### 5.2.3 Визначення усувної та неусувної твердості води

Карбонатна твердість називається *тимчасовою* тому, що вона майже повністю може бути усунена кип'ятінням:



Тимчасову твердість поділяють на **усувну** і **неусувну**.

Визначення неусувної карбонатної твердості ( $T_{Kн}$ ) проводять, як описано у досліді 5.2.1 або 5.2.2 (залежно від рН води), після кип'ятіння досліджуваної води протягом 30 хвилин. Обчислюють  $T_{Kн}$  за формулою (5.3 або 5.4).

Усувна карбонатна твердість води ( $T_{Ky}$ ) розраховується як

$$T_{Ky} = T_K - T_{Kн}, \text{ ммоль/л.} \quad (5.5)$$

## Лабораторна робота № 6

### *Приготування і стандартизація робочих розчинів у комплексометрії*

### 6.1 Самостійна підготовка

#### *Запитання і задачі*

1. Яка сутність методів комплексометричного аналізу?
2. Вплив рН на перебіг реакції під час титрування?
3. Індикатори, які використовуються в комплексометричних методах аналізу?

4. Метод трилонометрії. Робочі розчини методу, їх приготування та стандартизація.
5. Скільки грамів трилону Б необхідно зважити для приготування 200 мл 0,05 Н розчину трилону Б?

## **6.2 Робота в лабораторії**

### ***Посуд і реактиви:***

1. Бюкси для наважок.
2. Мірна колба місткістю 1 л.
3. Піпетки місткістю 100 мл.
4. Мірні циліндри місткістю 10 – 25 мл.
5. Індикатор еріохром чорний Т.
6. Конічні колби для титрування.

### **6.2.1 Приготування приблизно 0,05 н розчину трилону Б**

Розраховують наважку трилону Б, необхідну для приготування 1 л 0,05 н розчину ( $M = 372,2$  г/моль). Трилон Б зважують на технічних терезах. Через лійку в колбу приблизно до половини її об'єму невеликими порціями наливають воду. При цьому намагаються всі кристали з лійки змити в колбу. Закривають колбу пробкою і струшують кілька разів до повного розчинення речовини. Обережно доливають в колбу води до мітки. Останні порції води слід додавати по краплях із піпетки. Нижній меніск води повинен дотикатися до мітки.

### **6.2.2 Приготування 0,05 н розчину $MgSO_4 \cdot 7H_2O$**

Розраховану наважку  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  зважують на аналітичних і переносять у мірну колбу місткістю 1 л, додають дистильованої води, перемішують.

### **6.2.3 Приготування амонійної буферної суміші**

20 г амоній хлориду марки х.ч. розчиняють в 100 мл дистильованої води, перемішують із 100 мл 20 %-вого розчину  $NH_4OH$ , доводять дистильованою водою до 1 л.

### **6.2.4 Приготування індикатора**

Змішують 0,25 г еріохрому чорного Т з 50 г сухого NaCl.

### **6.2.5 Визначення концентрації робочого розчину трилону Б (стандартизація)**

Визначення проводять при  $pH = 9,2$ . У конічну колбу відміряють піпеткою 100 мл 0,05 н розчину магній сульфату, додають циліндром 5 мл амонійної буферної суміші та декілька кристалів індикатора еріохрому чорного Т. Титру-

ють трилоном Б до переходу вишнево-червоного забарвлення в синє. Обчислюють нормальну концентрацію трилону Б за формулою

$$c(1/2\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{c(1/2\text{MgSO}_4) \cdot V(\text{MgSO}_4)}{V(1/2\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O})}, \text{ моль/л,}$$

де  $c(1/2\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O})$  – нормальна концентрація трилону Б у робочому розчині, моль/л;

$c(1/2\text{MgSO}_4)$  – нормальна концентрація магній сульфату у розчині, моль/л;

$V(\text{MgSO}_4)$  – об'єм розчину магній сульфату, взятого для титрування, мл;

$V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O})$  – об'єм розчину трилону Б, що пішов на титрування, мл.

## Лабораторна робота № 7

### *Визначення загальної твердості води і вмісту йонів кальцію та магнію*

#### 7.1 Самостійна підготовка

##### *Запитання і задачі*

1. Присутністю яких солей зумовлена загальна, тимчасова й постійна твердість води?

2. Які методи існують для визначення загальної твердості води? Як визначають постійну твердість?

3. Які індикатори використовують у комплексометричному методі визначення йонів кальцію та магнію у воді? На чому засновано їх використання?

4. В якому середовищі проводиться комплексометричне визначення загальної твердості води, чим це пояснюється? Поясніть дію аміачної буферної суміші.

5. Які йони заважають визначенню загальної твердості води комплексометричним методом? Як ліквідувати їх вплив?

6. В  $1 \text{ м}^3$  води міститься 55,5 г кальцій хлориду, 324 г кальцій гідрокарбонату й 120 г магній сульфату. Розрахуйте усі види твердості води. Чи придатна вона для питних цілей?

7. Розрахувати, скільки грамів трилону Б треба взяти для приготування 2 л 0,01 н. розчину ( $M = 372,2 \text{ г/моль}$ ).

8. На титрування 100 мл проби води в присутності ехч пішло 16 мл 0,05 н розчину трилону Б, а на титрування 50 мл проби води в присутності мурексиду – 6 мл 0,05 н розчину трилону Б. Розрахуйте усі види твердості води (ммоль/л) та вміст катіонів кальцію та магнію (мг/л). Чи придатна вода для питних цілей?

## 7.2 Робота в лабораторії

### Посуд і реактиви

1. Колби конічні для титрування місткістю 250 мл.
2. Піпетки місткістю 100 мл, 50 мл, 25 мл.
3. Бюретки для титрування місткістю 25 мл.
4. Циліндри місткістю 2, 5мл.
5. Амонійна буферна суміш ( $\text{pH} = 9,2$ ) – 20 г амоній хлориду марки х.ч. розвести в 100 мл дистильованої води і перемішати з 100 мл 20 % – вого розчину  $\text{NH}_4\text{OH}$ , довести дистильованою водою до 1 л.
6. 10% - вий розчин  $\text{NaOH}$ .
7. Робочий 0,05 Н розчин трилону Б.
8. Індикатор еріохром чорний Т (змішують і розтирають у ступці 0,25 г кристалічного еріохрому чорного Т з 50 г сухого  $\text{NaCl}$ ).
9. Індикатор мурексид (змішують і розтирають у ступці 0,5 г мурексиду і 100 г  $\text{NaCl}$ ).

### 7.3 Визначення загальної твердості води

Відповідно до **ГОСТ 4151-72** загальна твердість питних, підземних, поверхневих вод визначається комплексонометричним методом. Цей метод ґрунтується на утворенні безбарвних комплексних сполук йонів кальцію та магнію з трилоном Б у лужному середовищі ( $\text{pH} \sim 10$ ) в присутності індикатора еріохрому чорного Т. Визначення проводять титруванням проби води 0,05 н розчином трилону Б ( $f_{\text{екв.}} = 1/2$ ) в присутності еріохрому чорного Т від червоно-вишневого до синього забарвлення. Визначенню загальної твердості води заважають мідь, цинк, манган і високий вміст карбонатів і гідрогенкарбонатів.

#### 7.3.1 Методика визначення загальної твердості води

1. В конічну колбу місткістю 200–250 мл піпеткою відміряють такий об'єм води, щоб на його титрування було витрачено не більше 10 мл 0,05 н розчину трилону Б ( $f_{\text{екв.}} = 1/2$ ), і доводять дистильованою водою до 100 мл. Рекомендований об'єм досліджуваної води і концентрація трилону Б, залежно від очікуваної твердості, наведені в таблиці 7.1.

Таблиця 7.1 – Рекомендований об'єм досліджуваної води і концентрації трилону Б залежно від припущеної твердості

Очікувана твердість води, ммоль/л	Об'єм проби води для аналізу, мл	Нормальна концентрація трилону Б ( $f_{\text{екв.}} = 1/2$ ) у розчині, моль/л
0,005 – 5,0	50	0,05
5,0 – 10,0	25	0,05
10,0 – 20,0	10	0,05

2. Для створення і утримання  $\text{pH} \sim 10$  до проби води *циліндром* додають 5 мл амонійного буферного розчину ( $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ). *pH отриманого розчину обов'язково контролюють за допомогою універсального індикаторного паперу.*

3. Додають 10–15 мг сухої суміші кристалів індикатора еріохрому чорного Т з натрій хлоридом. Розчин забарвлюється в червоно-вишневий колір, внаслідок утворення маломіцних комплексних сполук йонів кальцію і магнію з еріохромом чорним Т.

4. Пробу води титрують 0,05 н робочим розчином трилону Б ( $f_{\text{екв.}} = 1/2$ ) при енергійному збовтуванні до переходу вишнево-червоного забарвлення в синє. "Свідком" може бути перетитрована проба, оскільки при додаванні надлишкової кількості трилону Б забарвлення більше не змінюється.

Загальну твердість води  $T_{\text{заг.}}$  (ммоль/л) розраховують за формулою

$$T_{\text{заг.}} = \frac{c(1/2\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})},$$

де  $c(1/2\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  – молярна концентрація еквівалента трилону Б у розчині, моль/л;

$V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  – об'єм розчину трилону Б, який витрачено на титрування, мл;

$V(\text{H}_2\text{O})$  – об'єм проби води, взятої для титрування, мл.

При визначенні загальної твердості природних вод іноді виникають деякі проблеми:

- нечітка зміна забарвлення в точці еквівалентності. Це вказує на присутність міді та цинку. Для усунення впливу цих речовин до проби води додають 1–2 мл розчину натрій сульфідру ( $3,7 \text{ г } \text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  розчиняють у 100 мл дистильованої води) і знову проводять дослідження.

- після додавання до проби води буферного розчину та індикатора проба води поступово знебарвлюється або стає мишастого кольору. Це свідчить про наявність у воді мангану. Для усунення його впливу на результати визначення загальної твердості перед внесенням усіх реактивів до проби води необхідно додати п'ять крапель 1%-вого розчину солянокислого гідроксиламіну



$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  (1 г  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  розчиняють у дистильованій воді та доводять об'єм до 100 мл). Після цього додають усі реактиви і проводять визначення;

- титрування набуває затяжного характеру з нестійким і нечітким забарвленням. Це свідчить про високу лужність води. Її вплив усувають додаванням до проби води (до внесення всіх реактивів) 0,1 М розчину  $\text{HCl}$  у кількості, необхідній для повної нейтралізації лужності води, з подальшим кип'ятінням води протягом 5 хвилин. Після цього додають усі реагенти і виконують визначення.

Згідно до ДСанПіН 2.2.4-171-10 величина загальної твердості води нормується двічі:

- як фізико-хімічний показник: загальна твердість повинна бути  $\leq 7$  ммоль/л;

- як показник фізіологічної повноцінності води: загальна твердість води має бути в межах 1,5–7 ммоль/л.

#### 7.4 Визначення вмісту йонів кальцію у воді

Метод ґрунтується на утворенні міцної комплексної сполуки трилону Б з йонами кальцію. Визначення проводять титруванням проби води трилоном Б у присутності мурексиду як індикатора у сильно лужному середовищі ( $\text{pH} \sim 12\text{--}13$ ). Саме за таких значень  $\text{pH}$  йони  $\text{Mg}^{2+}$  утворюють осад  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  і не впливають на визначення йонів  $\text{Ca}^{2+}$ , а мурексид утворює з йонами кальцію комплексні сполуки, що забарвлені в рожевий колір. Забарвлення самого індикатора – бузкове.

#### Методика визначення вмісту йонів кальцію

1. У конічну колбу місткістю 250 мл, виходячи з очікуваної кальцієвої твердості води, відміряють певний об'єм досліджуваної води (див. табл. 7.2), розбавляють його (у разі необхідності) до 100 мл дистильованою водою.

Таблиця 7.2 – Рекомендований об'єм досліджуваної води і концентрація трилону Б залежно від концентрації йонів кальцію у воді

Концентрація йонів кальцію, ммоль/л	Об'єм проби води, мл	Нормальна концентрація трилону Б ( $f_{\text{екв.}} = 1/2$ ) у розчині, моль/л
0,5 – 2,5	100	0,05
2,5 – 5,0	50	0,05
5,0 – 10,0	25	0,05

2. До проби води циліндром додають 2 мл 10%-вого розчину NaOH (для створення рН 12-13). *рН отриманого розчину обов'язково контролюють індикаторним папером!*

3. Додають 10–15 мг суміші мурексиду з NaCl (на кінці шпателя). Після розчинення індикатора розчин забарвлюється в рожевий колір, внаслідок утворення комплексних сполук йонів кальцію з мурексидом.

4. Пробу води титрують 0,05 н розчином трилону Б ( $f_{\text{екв.}} = 1/2$ ) при енергійному збовтуванні до появи бузкового забарвлення. Титрування проводять у присутності "свідка" – перетитрованої проби.

Твердість кальцієву  $T(1/2\text{Ca}^{2+})$  розраховують за формулою

$$T(1/2\text{Ca}^{2+}) = \frac{c(1/2\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})}, \text{ ммоль/л.}$$

Вміст йонів кальцію (мг/л) розраховують як

$$Y(\text{Ca}^{2+}) = T(1/2\text{Ca}^{2+}) \cdot M(1/2\text{Ca}^{2+}) = T(1/2\text{Ca}^{2+}) \cdot 20,04,$$

де  $M(1/2\text{Ca}^{2+})$  – молярна маса еквіваленту йонів кальцію ( $f_{\text{екв.}} = 1/2$ ), що дорівнює 20,04, г/моль.

***Згідно з ДСанПіН 2.2.4-171-10 вміст йонів кальцію для питної води повинен бути в межах 25–75 мг/л (показник фізіологічної повноцінності питної води).***

Визначенню кальцію заважають йони заліза, мангану, міді, цинку, свинцю, які також здатні утворювати забарвлені комплексні сполуки з мурексидом. Але для природних незабруднених вод цей вплив незначний і ним можна знехтувати. Чутливість методу 0,4 – 0,6 мг/л, похибка визначення – 1%.

### 7.5 Визначення магнієвої твердості води

Знаючи загальну і кальцієву твердість води, магнієву твердість можна розраховувати як їх різницю

$$T(1/2\text{Mg}^{2+}) = T_{\text{заг}} - T(1/2\text{Ca}^{2+}), \text{ ммоль/л}$$

або в мг/л

$$Y(\text{Mg}^{2+}) = T(1/2\text{Mg}^{2+}) \cdot M(1/2\text{Mg}^{2+}) = T(1/2\text{Ca}^{2+}) \cdot 12,15,$$

де  $M(1/2\text{Mg}^{2+})$  – молярна маса еквіваленту йонів магнію ( $f_{\text{екв.}} = 1/2$ ), що дорівнює 12,15, г/моль.

Слід зазначити, що вищенаведені розрахунки припустимі лише для природних незабруднених вод. Для стічних вод необхідно проводити пряме визначення магнію.

***Згідно з ДСанПіН 2.2.4-171-10 вміст йонів магнію для питної води повинен бути в межах 10–50 мг/л (показник фізіологічної повноцінності питної води).***

**Лабораторна робота № 8**  
**Приготування і стандартизація робочих розчинів**  
**у методі аргентометрії**

**8.1 Самостійна підготовка**

*Запитання і задачі*

1. У чому сутність методу аргентометрії?
2. Які робочі розчини застосовують у методі аргентометрії?
3. Як готують робочі розчини, встановлюється їх точна концентрація?
4. Який індикатор застосовується в аргентометрії?
5. Застосування методу аргентометрії в аналізі води.

**8.2 Робота в лабораторії**

*Посуд, матеріали і реактиви:*

1. Піпетка місткістю 20, 25 мл.
2. Бюретка місткістю 25 мл.
3. Конічна колба місткістю 250 мл.
4. Мірна колба місткістю 200, 250 мл.
5. NaCl, ч. д. а.
6. AgNO<sub>3</sub>, ч. д. а.
7. Насичений розчин калій хромату (індикатор)
8. Дистильована вода.

**8.2.1 Приготування 0,05 н розчину AgNO<sub>3</sub>**

В якості головного стандартного розчину в аргентометрії використовують розчин AgNO<sub>3</sub>. Аргентум нітрат у водному розчині – нестійка речовина в наслідок перебігу окисно-відновних реакцій за участю Ag<sup>+</sup>-іонів, які є окисниками багатьох органічних домішок у воді. Тому розчин AgNO<sub>3</sub> готують за приблизною наважкою, а потім стандартизують за первинним стандартним 0,05 н розчином NaCl.

Для приготування 0,05 н розчину AgNO<sub>3</sub> спочатку розраховують наважку, необхідну для виготовлення 1л розчину. Оскільки  $f(\text{AgNO}_3) = 1$ , а  $M(\text{AgNO}_3) = 169,89$  г/моль, то наважка солі буде складати:

$$m(\text{AgNO}_3) = 169,89 \cdot 0,05 \cdot 1 = 8,494 \text{ г.}$$

Так як у продажі не буває хімічно чистого (х. ч.) AgNO<sub>3</sub>, робочі розчини солі срібла готують приблизної концентрації. 8 – 9 г аргентум нітратуа розводять в 1 л води, добре перемішують і зберігають у посудині з темного скла.

### 8.2.2 Приготування стандартного розчину NaCl

Спочатку розраховують наважку NaCl, необхідну для приготування 0,05 н розчину. Взявши на аналітичних терезах з точністю до 0,0002 г наважку NaCl, переносять її крізь лійку в мірну колбу на 1 л і розчиняють і воді. Розводять дистильованою водою до позначки, щільно закривають колбу пробкою і старанно перемішують. За наважкою розраховують концентрацію отриманого розчину.

### 8.2.3 Визначення концентрації робочого розчину AgNO<sub>3</sub>

Вливають у конічну колбу для титрування піпеткою певний об'єм 0,05 н розчину NaCl (20,00 – 25,00 мл). Додають 1 – 2 краплини індикатора K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> і титрують розчином AgNO<sub>3</sub>, який приготували (див. 8.2.1.) до отримання осаду бурого кольору. Колбу під час титрування ставлять на білий папір і збовтують. Титрування повторюють три рази.

Результати титрування занотовують до наступної таблиці:

№	Об'єм NaCl, мл	c(NaCl), моль/л	Об'єм AgNO <sub>3</sub> , мл	c(AgNO <sub>3</sub> ), моль/л
1.				
2.				
3.				

Обчислення нормальної концентрації AgNO<sub>3</sub> у робочому розчині<sub>3</sub> ведуть за середнім об'ємом AgNO<sub>3</sub>, що пішов на титрування:

$$c(\text{AgNO}_3) = \frac{c(\text{NaCl}) \cdot V(\text{NaCl})}{V(\text{AgNO}_3)}, \text{ моль/л,}$$

де  $c(\text{AgNO}_3)$  – нормальна концентрація AgNO<sub>3</sub> у розчині, моль/л;  
 $c(\text{NaCl})$  – нормальна концентрація NaCl у розчині, моль/л;  
 $V(\text{AgNO}_3)$  – об'єм розчину AgNO<sub>3</sub>, що пішов на титрування, мл;  
 $V(\text{NaCl})$  – об'єм розчину NaCl, взятий для титрування, мл.

## Лабораторна робота № 9

### *Визначення вмісту хлорид-іонів у воді методом Мора*

#### 9.1 Самостійна підготовка

##### *Запитання і задачі*

1. Які умови випадіння осадів?
2. Чим зумовлене використання K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> в якості індикатору в методі Мора?
3. Який порядок випадіння осадів при титруванні хлорид-іонів розчином нітрату срібла в присутності хромату калію.

4. Визначити концентрацію  $\text{AgNO}_3$  в розчині, якщо відомо, що на титрування 20 мл розчину, в 250 мл якого міститься 0,7312  $\text{NaCl}$ , витрачено 18,25 мл розчину  $\text{AgNO}_3$ .

5. Визначити вміст хлорид-іонів у воді (мг/л), якщо на титрування 100 мл води витрачено 25 мл 0,05 н розчину  $\text{AgNO}_3$ . Чи можна використовувати цю воду для питних цілей?

6. Визначити, при якому значенні рН почнеться утворення осаду гідроксиду алюмінію з 0,05 М розчину хлориду алюмінію при дії  $\text{NaOH}$ ?  
 $DP_{\text{Al(OH)}_3} = 1,0 \cdot 10^{-32}$ .

### **Загальні положення**

Хлорид-іони, внаслідок своєї високої розчинності, завжди присутні в природних водах. Вони зумовлюють солоність морських і океанічних вод, а за своїм вмістом у прісних водоймах хлориди посідають третє місце після гідрогенкарбонат – і сульфат-іонів.

Кількісно хлорид-іони визначають методом Мора, згідно з ГОСТ 4245-72.

### **9.2 Робота в лабораторії**

#### **Посуд, матеріали, реактиви**

1. Піпетки місткістю 100, 50, 10, 1 мл.
2. Бюретки місткістю 25 мл.
3. Колби конічні місткістю 250 мл – 2 шт.
4. Крапельниця з фенолфталеїном.
5. Колориметрична пробірка.
6. 0,05 М розчин  $\text{AgNO}_3$ .
7. Суспензія гідроксиду амонію.
8. 5%- вий розчин  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ .
9. 10%- вий розчин  $\text{AgNO}_3$ .
10. 0,1 М розчин  $\text{NaOH}$  і 0,1 н розчин  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### **9.3 Якісне визначення хлорид-іонів**

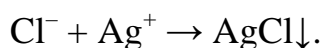
У колориметричну пробірку наливають 5 мл води і додають три краплини 10%-вого розчину аргентум нітрату. Приблизний вміст хлорид-іонів визначають за характером осаду або каламутності у відповідності до вимог (табл. 9.1).

Таблиця 9.1 – Приблизне кількісне визначення хлорид-іонів

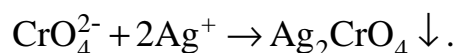
Характеристика осаду або каламутності	Вміст $\text{Cl}^-$ , мг/л
1. Опалесценція або слабка каламутність	1 – 10
2. Велика каламутність	10 – 50
3. Утворюються пластівці, осаджуються не одразу	50 – 100
4. Білий об'ємний осад	більше 100

### 9.4 Кількісне визначення хлорид-іонів

Кількісне визначення хлорид-іонів здійснюють аргентометричним методом Мора, який ґрунтується на утворенні в нейтральному або слабко лужному середовищі ( $\text{pH} = 6\text{--}10$ ) малорозчинного осаду аргентум хлориду ( $DP_{\text{AgCl}} = 1,78 \cdot 10^{-10}$ )



Для встановлення кінця титрування використовують індикатор – калій хромат  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , який з надлишком аргентум-іонів утворює цеглисто-червоний осад аргентум хромату срібла ( $DP_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-12}$ )



Можливість титриметричного визначення хлорид-іонів у присутності хромат-іонів пояснюється тим, що осад аргентум хлориду менш розчинний, ніж осад аргентум хромату

$$c(\text{AgCl}) = \sqrt{1,78 \cdot 10^{-10}} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л};$$

$$c(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = \sqrt[3]{1,1 \cdot 10^{-12}/4} = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

Важливо правильно вибрати концентрацію індикатора. Початок утворення осаду  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  повинен спостерігатися безпосередньо в точці еквівалентності, коли всі хлорид-іони вже осаджені. Якщо концентрація індикатора буде дуже малою, знадобиться занадто великий надлишок аргентум-іонів для утворення спостережуваного візуально осаду (за точкою еквівалентності). При занадто великій концентрації хромат-іонів утворення осаду почнеться раніше, ніж всі хлорид-іони будуть відтитровані (до точки еквівалентності), що збільшує помилку титрування. На практиці зазвичай створюють концентрацію хромат-іонів, рівну  $0,01\text{M} - 0,005\text{M}$ . Рекомендується готувати 5% водний розчин  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  і точно дотримуватися вимог методики аналізу, що передбачає додавання тільки певної кількості розчину індикатора в кожному конкретному випадку.

Можливості застосування аргентометрії досить обмежені. Її використовують тільки при титруванні нейтральних або слаболужних розчинів ( $\text{pH}$  від 6,5 до 10,5) для визначення хлоридів у воді з концентрацією понад 2 мг/л. Без дода-

ткового розбавлення можна титрувати проби води з концентрацією хлоридів до 100 мг/л. Визначенню хлоридів заважають сульфіти, сульфіді та тіосульфати, які можна розкласти пероксидом водню в лужному середовищі. Фосфат – іони заважають за концентрації понад 25 мг/л, ферум-іони – за концентрації більше 10 мг/л.

### Методика визначення

Якщо вода каламутна, її фільтрують крізь беззольний фільтр, промитий гарячою водою. Якщо вода має кольоровість вище 30<sup>0</sup>, пробу знебарвлюють додаванням амоній гідроксиду. Для цього до 200 мл проби додають 6 мл суспензії амоній гідроксиду і збовтують суміш до знебарвлення рідини. Потім пробу фільтрують крізь беззольний фільтр. Перші порції фільтру відкидають.

Залежно від результатів якісного визначення відбирають у конічну колбу 100 мл досліджуваної води (або менший її об'єм) і доводять до 100 мл дистильованою водою. Без розведення визначають хлориди концентрацією до 400 мг/л. рН проби води повинно бути в межах 6,5–10.

Відміряний об'єм води вносять до двох конічних колб і додають по 1 мл розчину індикатора K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. Одну пробу титрують робочим розчином аргентум нітрату до зміни жовто-цитринного забарвлення на цеглисто-червоне, а другу використовують як контрольну пробу. При значному вмісті хлорид-іонів утворюється осад AgCl, що заважає визначенню. В цьому випадку до відтитрованої першої проби додають 2–3 краплини титрованого розчину NaCl до зникнення цеглисто-червоного відтінку, потім титрують іншу пробу, користуючись першою як контрольною.

Вміст хлорид – іонів  $X(\text{Cl}^-)$  (ммоль/л) обчислюють за формулою

$$X(\text{Cl}^-) = \frac{c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3) \cdot 1000}{V(\text{H}_2\text{O})}, \text{ ммоль/л,}$$

де  $c(\text{AgNO}_3)$  – нормальна концентрація AgNO<sub>3</sub> в робочому розчині, моль/л;

$V(\text{AgNO}_3)$  – об'єм розчину AgNO<sub>3</sub>, витрачений на титрування, мл;

$V(\text{H}_2\text{O})$  – об'єм проби води, взятий для титрування, мл.

Вміст хлорид – іонів  $Y(\text{Cl}^-)$  (мг/л) обчислюють за формулою

$$Y(\text{Cl}^-) = X(\text{Cl}^-) \cdot M(\text{Cl}^-),$$

де  $M(\text{Cl}^-)$  – молярна маса хлорид – іона, що дорівнює 35,45 г/моль;

Згідно з ДСанПіН 2.2.4-170-10 вміст хлорид-іонів у питній воді не повинен перевищувати 250 мг/л.

**Лабораторна робота № 10**  
***Вибір оптимальних умов фотометричних вимірювань при визначенні***  
***вмісту міді(II) у воді***

**10.1 Самостійна підготовка**

***Запитання і задачі***

1. На якому законі базується експериментальне визначення вмісту йонів міді (II) фотоколориметричним методом? Фізичний сенс величин, що входять в рівняння закону. Відповідь обґрунтуйте та запишіть.

2. Який інтервал значень оптичної густини рекомендований для вимірювань у фотоколориметричному методі?

3. Яким чином вибирають товщину кювети і світлофільтр у фотоколориметричному методі?

4. Переведіть дані вимірювання пропускання в оптичну густину: а) 25,2%; б) 52,5%; в) 0,79.

5. Пропускання розчину  $\text{KMnO}_4$  з концентрацією  $5 \text{ мкг/см}^3$  при 520 нм дорівнює 0,400. Розрахуйте молярний коефіцієнт поглинання  $\text{KMnO}_4$ , якщо товщина кювети 2 см.

6. Коефіцієнт молярного поглинання комплексної сполуки алюмінію з алізарином дорівнює  $1,6 \cdot 10^4$  при  $\lambda = 485 \text{ нм}$ . Яку кювету потрібно взяти для фотометрування, щоб оптична густина розчину була не менше 0,32 при вмісті алюмінію  $10^{-5} \text{ моль/дм}^3$ .

**Загальні відомості**

Присутність міді в підземних водах пов'язана із складом гірських порід. У поверхневих водах мідь присутня внаслідок забруднення їх стічними водами хімічних і металургійних підприємств. Джерелом міді у воді також може бути корозія мідних трубопроводів і споруд для охолодження води при зворотних системах водопостачання. У питних та поверхневих водах зустрічається мідь внесена альгіцидними препаратами, що знищують водорості.

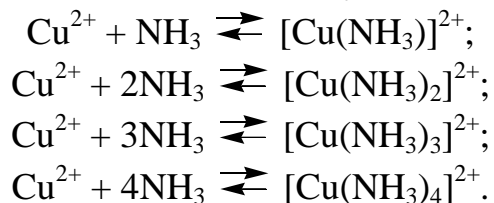
Мідь знаходиться у воді у вигляді катіонів  $\text{Cu}^{2+}$  або зв'язана у вигляді комплексів – мідноціаністих чи мідноартратних. У нерозчинній формі мідь зустрічається у вигляді сульфідів, гідроксидів, карбонатів, тощо.

Пробу води, що містить мідь, консервують додаванням 5 мл концентрованої нітратної кислоти на 1 л, що заважає адсорбції міді на стінках посуду, у якому зберігається проба. Консервація проби особливо необхідна, якщо вміст міді становить 1 мг/л і менше.



**Згідно до ДСТУ 2.2.4-171-10 для питної води вміст міді повинен бути  $\leq 1$  мг/л.**

Вміст йонів міді у воді визначають фотометричним методом у вигляді аміакатів, які забарвлюють розчин у синьо-фіалковий колір різної інтенсивності. Взаємодія йонів міді з амоніаком носить ступеневий характер:



Інтенсивність забарвлення пропорційна концентрації міді у воді. Оскільки стійкість комплексів, які утворюються, мало відрізняється одна від одної, то в розчині буде знаходитися суміш аміакатів міді, кількісне співвідношення яких залежить від концентрації амоніаку. Тому для аналітичного визначення міді необхідно використовувати завжди однакову концентрацію амоніаку для утворення комплексів однакової будови.

Визначення вмісту йонів міді у воді базується на використанні закону Бугера-Ламберта-Бера, який описує зменшення інтенсивності світла, що проходить крізь забарвлений розчин:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon c l}, \quad (10.1)$$

де  $I_0$  – інтенсивність падаючого світла;

$I$  – інтенсивність світла, що пройшло крізь шар поглинаючої речовини;

$\epsilon$  – молярний коефіцієнт поглинання або молярний коефіцієнт екстинкції, л/ моль·см, що характеризує індивідуальні властивості речовини поглинати світло певної довжини хвилі, залежить від природи речовини, довжини хвилі, температури і не залежить від концентрації;

$c$  – молярна концентрація поглинаючої речовини, моль/л;

$l$  – товщина поглинаючого шару (товщина кювети), см.

У логарифмічній формі рівняння (10.1) має вигляд

$$\lg \frac{I}{I_0} = -\epsilon c l; \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon c l. \quad (10.2)$$

Здатність розчинів пропускати монохроматичне світло характеризується **коефіцієнтом пропускання** або просто **пропусканням** ( $T$ ) і розраховується як

$$T = \frac{I}{I_0} \text{ (у долях) або } \tau = \frac{I}{I_0} \cdot 100\% \text{ (у відсотках)}. \quad (10.3)$$

Здатність розчинів поглинати світло характеризується **оптичною густиною** ( $D$ ) і розраховується як

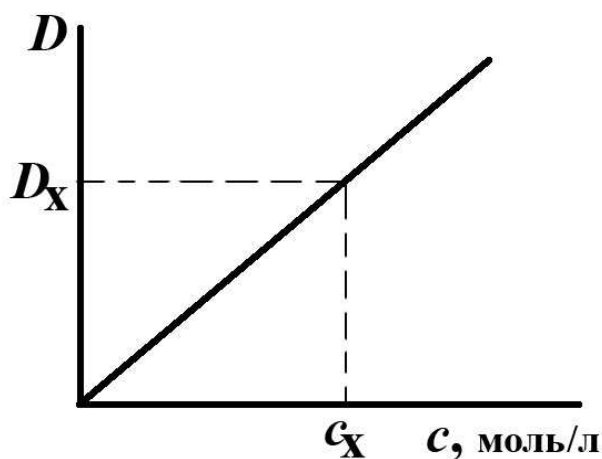
$$D = -\lg T = \lg \frac{I_0}{I}. \quad (10.4)$$

Беручи до уваги рівняння (10.2) і (10.4) отримуємо рівняння закону Бугера-Ламберта-Бера у формі, що придатна для практичного застосування

$$D = \varepsilon c l. \quad (10.5)$$

**Закон Бугера-Ламберта-Бера:** оптична густина розчину з певною товщиною поглинаючого шару прямо пропорційна концентрації речовини в розчині.

Графічно залежність  $D$  від  $c$  має вигляд прямої, що проходить через початок координат:



Таким чином, вимірюючи оптичну гуστину досліджуваного розчину, можна визначити концентрацію забарвленої речовини.

## 10.2 Робота в лабораторії

### Прилади, посуд і реактиви

1. Фотоелектроколориметр ЛМФ-72М.
2. Мірні колби місткістю 50 мл.
3. Бюретка місткістю 25 мл.
4. Циліндр місткістю 10 мл.

5. **Робочий розчин солі міді**, що вміщує 1 мг міді в 1 мл розчину: наважку 3,931 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  г (х.ч) розчиняють у 25 мл 2 М розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і доводять об'єм розчину до 1 л дистильованою водою.

6. Сульфатна кислота, 2 М розчин.
7. Амоніак, 5%- вий розчин.

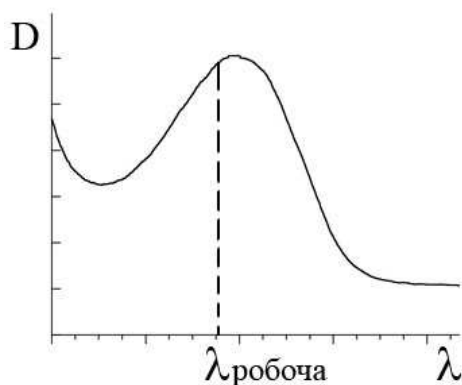
## Проведення роботи

**10.2.1 Вибір світлофільтру.** Готують інтенсивно забарвлений розчин міді. Для цього до мірної колби на 50 мл наливають 15 мл робочого розчину  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , додають 10 мл 5%-вого розчину амоніаку і дистильованою водою доводять об'єм розчину до позначки. Отриманий розчин через 10 хв. фотометрують відносно розчину порівняння (дистильована вода) в кюветах товщиною 1 см по черзі з усіма світлофільтрами. Отримані значення  $\tau$  і  $D$  для кожного світлофільтру занотовують до таблиці 10.1.

Таблиця 10.1

№ світлофільтру								
$\lambda$ , нм								
$\tau$ , %								
$D$								

**Принцип вибору світлофільтру:** світлофільтр вибирають таким чином, щоб максимальне поглинання розчином речовини ( $D$ ) співпадало з максимальним пропусканням ( $\tau$ ) чи мінімальним поглинанням ( $D$ ) світла цієї ж довжини хвилі світлофільтром. Значення оптичної густини, яку вимірюють, повинно бути в інтервалі 0,1-1,0.



**10. 2.2 Вибір товщини кювети.** Готують забарвлений розчин міді (II) середньої концентрації. Для цього в мірну колбу на 50 мл наливають 10 мл робочого розчину  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , додають 10 мл 5% - вого розчину амоніаку і дистильованою водою доводять об'єм розчину до позначки. Через 10 хв. отриманий розчин фотометрують з *вибраним світлофільтром* (див. пункт 1.1) послідовно в кюветах з товщиною поглинаючого шару 1, 2, 3, 4 см. Результати занотовують до таблиці 10.2.

Таблиця 10.2

$l$ , см	$\tau$ , %	$D$

**Принцип вибору товщини кювети.** Товщину кювети вибирають таким чином, щоб значення оптичної густини, яку вимірюють, вкладалося в оптимальний інтервал 0,1-1,0. Найбільш придатною кюветою є кювета, для якої  $D$  знаходиться в інтервалі 0,3-0,5

*\*\*Виходячи з рівняння  $D = \varepsilon C \ell$ , вочевидь здається, що збільшення товщини кювети  $\ell$  відповідно приводить до зростання чутливості визначення  $D$  і тому варто прагнути до максимальних значень  $\ell$ . Однак, кювети повинні мати товщину не більшу за 5 см, бо із зростанням товщини збільшуються втрати світла за рахунок розсіювання.*

## **Лабораторна робота № 11**

### ***Визначення вмісту йонів міді (II) у воді фотометричним методом***

*Теорію фотометричного методу аналізу наведено в 10.1*

## **11.2 Самостійна підготовка**

### ***Запитання і задачі***

1. Якого типу реакції використовують у фотоколориметричному аналізі для отримання забарвлених сполук?
2. Які етапи фотоколориметричного аналізу?
3. Як будують калібрований графік, у чому його призначення?
4. Коефіцієнт молярного поглинання комплексу  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$  при 580 нм дорівнює 6000. Розрахуйте оптичну густину  $3 \cdot 10^{-5}$  М розчину комплексу, виміряну при 580 нм у кюветі товщиною 2,0 см. Чому дорівнює пропускання цього розчину?
5. Пропускання досліджуваного розчину  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  склало 75%. Після додавання до кювети 1 мл стандартного 0,015 н розчину  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (при тій же товщині кювети) пропускання розчину стало 65%. Визначте вміст  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  у досліджуваному розчині (мг/л).

## **11.2 Робота в лабораторії**

### **Прилади, посуд і реактиви**

1. Фотоелектроколориметр ЛМФ-72М.
2. Мірні колби місткістю 50 мл.
3. Бюретка місткістю 25 мл.
4. Циліндр місткістю 10 мл.

5. **Робочий розчин солі міді**, що вміщує 1 мг міді в 1 мл розчину: наважку 3,931 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  г (х.ч) розчиняють у 25 мл 2 М розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і доводять об'єм розчину до 1 л дистильованою водою.

6. Сульфатна кислота, 2М розчин.

7. Амоніак, 5%- вий розчин.

Визначення вмісту міді у воді здійснюють методом градуйованого графіка.

**11.1 Приготування стандартних розчинів.** Готують серію з 6 стандартних розчинів. Для цього у 6 мірних колб на 50 мл послідовно вміщують 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5 і 15 мл робочого розчину  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , додають до кожної по 10 мл 5% - вого розчину амоніаку і доводять об'єм розчину до 50 мл дистильованою водою. Утворюються розчини з концентраціями: 50, 100, 150, 200, 250, 300 мг/л. Через 10 хв. розчини фотометрують у вибраних кюветах (див. 10.2) відносно кювети порівняння (дистильована вода) з вибраним світлофільтром (див. 10.1).

Отримані дані  $\tau$ ,  $D$  і  $C$  занотовують до таблиці 11.1.

Таблиця 11.1

$C$ , мг/мл	$\tau$	$D$

Згідно з цими даними будують градуйований графік у координатах  $D$ - $C$  (мг/л).

**11.2 Визначення вмісту міді (II) у воді.** У колбу на 50 мл вміщують 10 - 25 мл води, що досліджують, додають 10 мл 5% - вого розчину амоніаку і доводять до позначки дистильованою водою. Через 10 хв. фотометрують.

## Лабораторна робота № 12

### Визначення вмісту загального заліза

#### 12.1 Самостійна підготовка

##### Запитання і задачі

1. У вигляді яких сполук знаходиться залізо в природних водах?
2. Який гранично припустимий вміст заліза у воді, придатної для питних цілей?
3. До чого призводить надлишковий вміст заліза у воді?
4. Якими методами може бути визначений вміст заліза у воді?

5. Розрахуйте концентрацію  $\text{Fe}^{3+}$  в досліджуваному розчині за наступними даними фотометричного визначення його з сульфосаліциловою кислотою. Стандартний розчин з концентрацією  $2,00 \text{ мг/дм}^3$  мав оптичну густину  $0,285$ ; розчин з концентрацією  $4,00 \text{ мг/л}$  —  $0,56$ . Оптична густина досліджуваного розчину дорівнювала  $0,45$ . Товщина кювети складала  $2 \text{ см}$ . Розрахуйте молярний коефіцієнт поглинання забарвлених розчинів, отриманих при даних умовах.

6. Визначте найменшу концентрацію розчину Ауруму, якщо мінімальна оптична густина цього розчину, яка вимірювалась в кюветі товщиною  $2 \text{ см}$ , повинна бути не менше  $0,05$ , а молярний коефіцієнт поглинання дорівнює  $4,1 \cdot 10^4 \text{ л/(моль} \cdot \text{см)}$ .

### Загальні положення

Залізо постійно міститься в поверхневих і підземних водах у вигляді йонів  $\text{Fe}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$ . Підвищений вміст заліза у воді надає їй буре забарвлення і залізистий присмак. Крім того, наявність у воді солей заліза (II) сприяє розвитку залізистих бактерій, колонії яких, а також продукти їхньої життєдіяльності забивають каналізаційні труби.

**Згідно з ДСанПіН 2.2.4-171-10 гранично припустима концентрація заліза в питній воді не повинна перевищувати  $0,2 \text{ мг/л}$ , у воді водоймищ  $0,5 \text{ мг/л}$ .**

## 12.2 Робота в лабораторії

### Посуд, матеріали, реактиви, прилади

1. Бюретка місткістю  $25 \text{ мл}$ .
2. Пробірки діаметром  $10\text{-}15 \text{ мм}$ .
3. Циліндри колориметричні місткістю  $100 \text{ мл}$ .
4. Стандартний розчин заліза:

а) головний розчин —  $0,8636 \text{ г}$  залізо-амонійних галунів  $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  розчиняють у невеликій кількості дистильованої води в мірній колбі на  $1 \text{ л}$ , додають  $2 \text{ мл}$  концентрованої хлоридної кислоти густиною  $1,19 \text{ г/см}^3$  і доводять об'єм розчину дистильованою водою до  $1 \text{ л}$ .  $1 \text{ мл}$  розчину містить  $0,1 \text{ мг}$  заліза.

б) робочий розчин —  $50 \text{ мл}$  основного стандартного розчину розбавляють до  $1 \text{ л}$  дистильованою водою (*щораз готують свіжий розчин*).  $1 \text{ мл}$  розчину містить  $0,005 \text{ мг}$  заліза.

5. Хлоридна кислота ( $\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$ ).
6. Хлоридна кислота (1:1).

7. 50%- вий розчин роданіду амонію або калію –  $\text{NH}_4\text{SCN}$  або  $\text{KCN}$  (50 г роданіду розчиняють у 50 мл води)

8. Персульфат амонію  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (ч.д.а.).

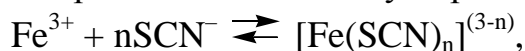
9. Фотоелектроколориметр ЛМФ–72; зелений світлофільтр ( $\lambda = 490\text{--}530 \text{ нм}$ ) .

10. Кювета товщиною 2 см.

Роздільне визначення йонів заліза (II) і заліза (III) у воді необхідно проводити безпосередньо біля джерела водопостачання тому, що залізо (II) на повітрі швидко окислюється до заліза (III) й випадає в осад. У тих випадках, коли немає можливості виконувати визначення на місці відбору проб, їх консервують. Для цього проби води підкислюють розчином  $\text{HCl}$  (1:1) з розрахунку 10 мл розчину соляної кислоти на 250 мл відібраної води.

### 12.3 Якісне визначення вмісту заліза з наближеною кількісною оцінкою

Якісне визначення концентрації загального заліза (III) базується на взаємодії в сильно кислому середовищі заліза (III) і роданіду амонію з утворенням забарвленої в червоний колір комплексної сполуки роданіду заліза (III):



де  $n = 1\text{--}6$ .

Інтенсивність забарвлення пропорційна концентрації заліза (III) у воді.

**Хід визначення.** В пробірку наливають 10 мл досліджуваної води, вносять дві краплі концентрованої соляної кислоти, кілька кристалів персульфату амонію (для окиснення  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$ ) і 0,2 мл роданіду амонію або калію. Наближений вміст заліза визначають відповідно до таблиці 12.1.

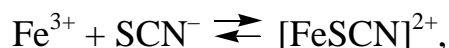
Таблиця 12.1 – Якісне визначення вмісту загального заліза

Забарвлення при розгляданні збоку	Забарвлення при розгляданні зверху	Вміст заліза (III), мг/л
Забарвлення немає	Забарвлення немає	< 0,05
Ледь помітне жовтувато-рожеве	Надзвичайно слабке жовтувато-рожеве	0,1
Дуже слабке жовтувато-рожеве	Слабко жовтувато – рожеве	0,25
Слабке жовтувато – рожеве	Світло жовтувато – рожеве	0,5
Світло жовтувато-рожеве	Жовтувато-рожеве	1,0
Сильно жовтувато – рожеве	Жовтувато – червоне	20
Світло жовтувато – червоне	Яскраво червоне	>2,5

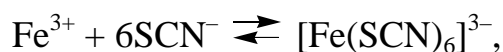
## 12.4 Кількісне визначення загального вмісту заліза фотометричним методом з роданідом

Сутність фотометричного методу аналізу для визначення концентрації розчинених речовин (йонів) наведена в 3.3.3.

Визначення вмісту загального заліза з роданідом амонію (калію) фотометричним методом засновано на здатності йонів тривалентного заліза утворювати з роданід-іоном ряд комплексних сполук червоного кольору. При поступовому додаванні роданистого амонію (калію) до розчину заліза (III) спочатку відбувається наступна реакція:



При подальшому збільшенні концентрації роданід-іонів відбувається утворення комплексів з більшою кількістю координованих груп, причому максимальне їхнє число дорівнює шести:



Інтенсивність забарвлення комплексів з різною кількістю координованих роданід-іонів неоднакова; вона тим більша, чим більше роданід-іонів міститься в комплексній групі. Тому дуже важливо, щоб концентрація роданіду була досить великою й чітко однаковою як в аналізованому, так і в стандартному (еталонному розчині). Необхідно, щоб розчин був помітно кислим, тому що при збільшенні рН має місце гідроліз солей заліза й утворення основних солей або гідроксидів. У цьому випадку забарвлення при додаванні роданід-іона може зовсім не з'явитися.

### Хід визначення загального вмісту заліза (III)

#### 1. Побудова градуувального графіка

З головного стандартного розчину заліза (III), що містить 0,1 мг заліза в 1 мл розчину, готують робочий розчин, що містить 0,005 мг заліза (III) в 1 мл розчину.

Потім у 7 мірних колб місткістю 50 мл послідовно додають 0,2– 0, 5– 1– 2–5 – 10–20 мл робочого розчину заліза (1 мл розчину містить 0,005 мг заліза). До кожної проби додають по 2 мл хлоридної кислоти (1:1) і 50% - ного розчину роданіду амонію (калію) і дистильованою водою доводять до позначки. Отримані в такий спосіб розчини мають концентрацію заліза (III) відповідно 0,02– 0,05– 0,1– 0,2– 0,5– 1–2 мг/л. Усі розчини забарвлюються в червоний колір різної інтенсивності, пропорційно концентрації заліза (III). Через 5 хв. проводять фотометричне визначення заліза, використовуючи зелений світлофільтр ( $\lambda = 490\text{--}530$  нм) і кювету товщиною 2 см. За розчин порівняння беруть дисти-



льовану воду. Для побудови градуйованого графіка на осі ординат відкладають значення оптичної густини відповідних розчинів, а на осі абсцис – відповідні їм величини концентрацій заліза (III).

## **2 Визначення вмісту загального заліза у воді**

При загальному вмісті заліза у воді до 3 мг/л, визначення заліза виконують без розведення проби дистильованою водою. В мірну колбу місткістю 50 мл наливають  $\approx$  20–25 мл досліджуваної води, додають 2 мл розчину хлоридної кислоти (1:1), кілька кристалів персульфату амонію (для окислення Fe (II) в Fe (III)) і інтенсивно перемішують протягом 3 хв. Потім додають 2 мл розчину роданіду амонію (калію), знову перемішують і через 3 хв. фотометрують. За градуйованим графіком знаходять загальний вміст заліза у воді.

## **3 Визначення вмісту заліза (III)**

Вміст Fe (III) у воді визначають аналогічно (див. пункт 2.), але без додавання персульфату амонію.

## **4 Визначення вмісту заліза (II)**

Вміст Fe (II) знаходять, віднімаючи з загального вмісту заліза (пункт 2) вміст Fe (III) (пункт 3).

# **Лабораторна робота 13**

## ***Визначення сумарного вмісту аміаку і $\text{NH}_4^+$ - іонів у воді***

### **13.1 Самостійна підготовка**

#### ***Запитання і задачі***

1. Що є джерелом сполук азоту в природних водах?
2. Які неорганічні форми азоту можуть бути присутніми у воді і як вони характеризують ступінь забруднення води?
3. При проведенні кількісного визначення фотометричним методом готується серія з 5-7 стандартних розчинів. Це необхідно для:
  - а) вибору світлофільтру;
  - б) вибору кювет;
  - в) побудови градуйованого графіку.

4. Поглинання світла підкоряється об'єднаному закону світо поглинання.

Він називається законом:

- а) Менделєєва-Клапейрона;
- б) Нернста;
- в) Авогадро;
- г) Бугера -Ламберта-Бера.

5. Перерахуйте етапи визначення вмісту йонів  $\text{NH}_4^+$  у воді.

### 13.2 Загальні відомості

Йони  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  утворюються у воді, головним чином, у результаті розкладання білкових сполук, які потрапляють у водойми зі стічними побутовими й промисловими водами. Білкові сполуки під впливом мікроорганізмів розкладаються до кінцевого продукту – аміаку. Тому наявність аміаку завжди є свідоцтвом забруднення води побутовими стічними водами – така вода не придатна для питних цілей. Амонійний азот може бути мінерального (при відновленні неорганічних азотистих сполук) і рослинного (при гнитті рослинних залишків) походження.

Розчинений у воді аміак при окисненні киснем повітря під впливом бактерій *Nitrosomonas* і *Nitrobacter* поступово перетворюється в нітритну ( $\text{HNO}_2$ ), а потім нітратну ( $\text{HNO}_3$ ) кислоти.

Перша стадія окиснення протікає значно швидше, ніж друга. За наявністю у воді тієї чи іншої форми азоту, можна судити про момент забруднення води: наявність у воді аміаку (амонійного азоту) і відсутність нітритів свідчить про недавнє забруднення; спільна їх наявність – про те, що з моменту забруднення пройшов певний проміжок часу; відсутність аміаку за наявністю нітритів і особливо нітратів свідчить про те, що забруднення води відбулося давно і вода самовідновилася.

**Згідно з ДСанПіН 2.2.4-171-10 гранично припустимі концентрації різних форм нітрогену у воді не повинні перевищувати:**

йонів  $\text{NH}_4^+$  – 0,5 мг/л; йонів –  $\text{NO}_2^-$  0,5 мг/л; йонів  $\text{NO}_3^-$  – 50 мг/л.

### 13.3 Визначення сумарного вмісту аміаку і $\text{NH}_4^+$ - іонів

#### Посуд, реактиви, прилади

1. Пробірки діаметром 13–14 мм.
2. Колби місткістю 50 мл.
3. Піпетки місткістю 1, 2, 5, 50 мл.

4. Безаміачна вода. Усувають сліди аміаку фільтруванням дистильованої води крізь катіоніт у  $\text{H}^+$  формі або активоване вугілля. Перевіряють на наявність аміаку реактивом Несслера. Безаміачна вода використовується для приготування стандартних розчинів і розведення проб.

5. Реактив Несслера: використовують готовий реактив Несслера або готують наступним чином – 10 г йодиду ртуті (II) розтирають з невеликою кількістю дистильованої води, додають 5 г йодиду калію і охолоджений розчин лугу (20 г КОН в 50 мл дистильованої води), суміш переносять у мірну колбу на 100 мл і доводять до мітки дистильованою водою.

6. Сегнетова сіль (тартрат калію-натрію ( $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), 50% розчин. У безаміачній воді при нагріванні розчиняють 500 г сегнетової солі, доводять об'єм до 1 л і фільтрують. Додають 5–10 мл реактиву Несслера. Після освітлення і перевірки на повноту осадження аміаку реактив придатний до вживання.

7. Стандартні розчини хлориду амонію: а) **головний розчин**: хлорид амонію  $\text{NH}_4\text{Cl}$  висушують до постійної маси при  $100 - 105^\circ\text{C}$ . Розчиняють 2,965 г солі в дистильованій безаміачній воді в мірній колбі на 1 л і доводять об'єм до позначки тією ж водою, додають 2 мл хлороформу. Вміст йонів амонію: 1 мг/мл.

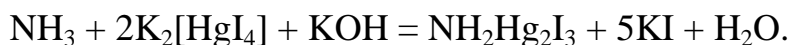
б) **Робочий розчин**. Розбавляють 5 мл основного розчину в мірній колбі місткістю 100 мл безаміачною водою до мітки. Вміст йонів амонію в розчині 0,05 мг/мл. Робочий розчин застосовують свіжоприготовленим.

8. Фотоелектроколориметр ЛМФ-72 М; кювети товщиною 2–5 см (залежно від концентрації аміаку); **синій світлофільтр** ( $\lambda = 420\text{--}450\text{ нм}$ ).

*Визначення проводять відразу ж після відбору проби, або пробу зберігають при  $3\text{--}4^\circ\text{C}$ , або додають 1 мл  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на 1 л проби, або 2–4 мл хлороформу на 1 л.*

Визначення аміаку та йонів  $\text{NH}_4^+$  у воді проводять згідно до ГОСТ 4192-82.

**Принцип методу визначення аміаку та йонів  $\text{NH}_4^+$** . Метод базується на здатності аміаку та йонів амонію утворювати з лужним розчином реактиву Несслера ( $\text{K}_2[\text{HgI}_4] + \text{KOH}$ ) в присутності сегнетової солі ( $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) забарвлені в жовтий колір комплексні сполуки трийодиду меркурамонію:



При вмісті аміаку у воді до 2 мг/л розчин забарвлюється в жовтий колір, а при більших – з'являється бурий осад. Інтенсивність забарвлення розчину пропорційна концентрації аміаку й йонів амонію, вимірюється на фотоколориметрі при довжині хвилі 420–450 нм (синій світлофільтр). Чутливість методу 0,05 мг/л.

Сегнетову сіль додають для запобігання утворення й випадіння осаду  $Mg(OH)_2$  (йони  $Mg^{2+}$  присутні у воді, а йони  $OH^-$  вводяться у воду з реактивом Несслера).

### 13.3.1 Якісне визначення

**Хід визначення.** В пробірку діаметром 13-14 см наливають 10 мл досліджуваної води, додають 0, 2– 0,3 мл 50% -вого розчину сегнетової солі й 0,2 мл реактиву Несслера.

Через 10–15 хв. проводять приблизне визначення за таблиці 13.1.

Таблиця 13.1 – Орієнтовний вміст азоту аміаку і  $NH_4^+$

Забарвлення при розгляданні збоку	Забарвлення при розгляданні зверху	Вміст азоту аміаку ( $NH_4^+$ ), мг/л
Немає	Немає	<0,05
Немає	Надзвичайно слабке жовтувате	0,1
Надзвичайно слабке Жовтувате	Слабко –жовтувате	0,3
Дуже слабке жовтувате	Жовтувате	0,5
Слабко –жовтувате	Світло –жовте	1,0
Світло –жовте	Жовте	2,5
Жовте	Бурувато –жовте	5,0
Каламутне, різко-жовте	Буре, розчин мутний	> 10
Інтенсивно –буре, розчин мутний	Буре, розчин мутний	> 10

### 13.3.2 Кількісне визначення фотометричним методом

Кількісне визначення сумарного вмісту аміаку й іонів  $NH_4^+$  проводять фотометричним методом (сутність фотометричного методу аналізу наведена в 10.1.), згідно до **ГОСТ 4192-82**.

#### Методика визначення

##### 1 Побудова градуйованого графіка

Виходячи з попередньої якісної оцінки вмісту азоту аміаку(йонів амонію) у воді, готують серію стандартних розчинів для побудови градуйованого графіка.

Для цього в ряд мірних колб місткістю 50 мл послідовно вносять 0-0,5-1-1,5–2–3 мл робочого стандартного розчину (1 мл розчину містить 0,05 мг йонів  $NH_4^+$  ) і доводять безаміачною водою до позначки. Отримані в такий спосіб розчини мають концентрацію йонів  $NH_4^+$  відповідно 0-0,5-1-1,5-2-3 мг/л. До кожного розчину додають піпеткою по 1 мл розчину се-

гнетової солі й реактиву Несслера, збовтують і витримують точно 10 хв. Фото-метрують у кюветах 2-5 см (залежно від концентрації), з синім світлофільтром ( $\lambda = 420\text{--}450$  нм). За нульову пробу беруть безаміачну воду, до якої додані ті ж реактиви, що й до стандартних розчинів. Забарвлення стійке 1 год.

Градуирований графік будують у координатах оптична густина ( $D$ ) – концентрація йонів  $\text{NH}_4^+$  ( $C$ , мг/л).

## 2 Визначення вмісту аміаку і $\text{NH}_4^+$ - іонів у пробі води

У колбу на 50 мл наливають досліджувану воду, додають по 1 мл сегнетової солі й реактиву Несслера, витримують 10 хв. і фотоколориметрують відносно нульової проби. Сумарний вміст аміаку та йонів  $\text{NH}_4^+$  (мг/л) знаходять за градуированим графіком.

## Лабораторна робота 14

### *Якісне та кількісне визначення вмісту $\text{NO}_2^-$ - іонів у воді*

#### 14.1 Самостійна підготовка

##### *Запитання і задачі*

1. Про що свідчить наявність нітритів у воді?
2. У чому сутність визначення нітритів у воді? На яких реакціях ґрунтується їх визначення?
3. За яким принципом вибирають світлофільтр для визначення нітритів?
4. При фотометричному визначенні вмісту  $\text{NO}_2^-$  - іонів у воді для стандартних розчинів  $\text{NO}_2^-$  були отримані наступні дані:

Вміст $\text{NO}_2^-$ , %	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
$\tau$ , %	100	87,5	77,5	68,5	59,0	52,5

Визначте вміст у воді  $\text{NO}_2^-$  (в %, моль/л), якщо пропускання досліджуваної води 62%, а густина цього розчину  $\rho = 1,03$  г/см<sup>3</sup>.

##### **Загальні відомості**

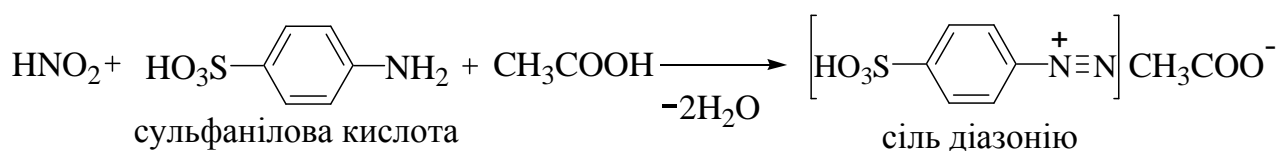
**Нітрити** ( $\text{NO}_2^-$ ) є проміжним продуктом у ланцюзі бактеріальних процесів окислювання амонію до нітратів (нітрифікація - тільки в аеробних умовах) і, навпаки, відновлення нітратів до азоту й аміаку (денітрифікація - при нестачі кисню). Підвищений вміст нітритів вказує на посилення процесів розкладання органічних речовин в умовах більш повільного окиснення  $\text{NO}_2^-$  у  $\text{NO}_3^-$ .

*Згідно з ДСанПіН 2.2.4-171-10 гранично припустима концентрація  $\text{NO}_2^-$  у воді не повинна перевищувати 0,5 мг/л.* Визначення вмісту  $\text{NO}_2^-$  - іонів у воді проводять згідно до **ГОСТ 4192-82**.

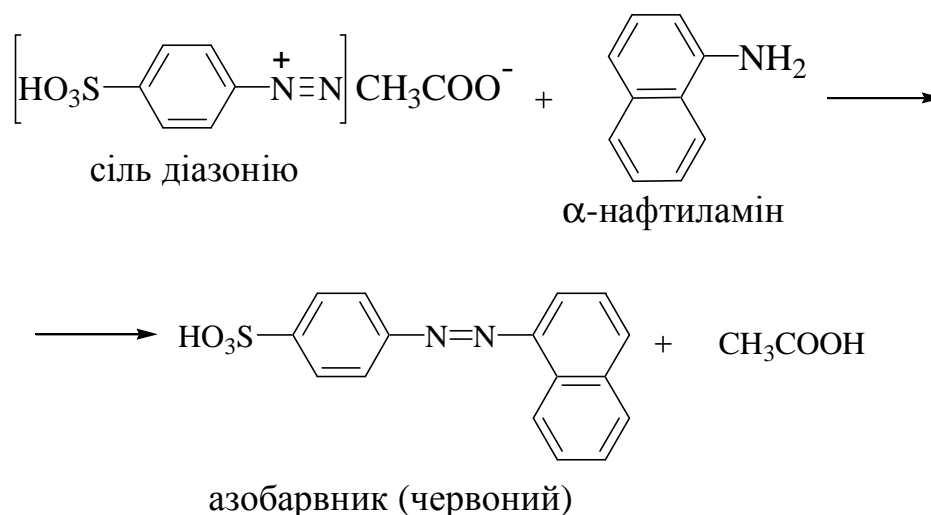
Нітрити – нестійкі сполуки, тому їх слід визначати одразу після відбору проб води. Якщо це неможливо, то пробу води необхідно консервувати додаванням 1 мл сульфатної кислоти або 2–4 мл хлороформу на 1 л відібраної проби.

**Принцип методу визначення.** Метод ґрунтується на здатності йонів  $\text{NO}_2^-$  утворювати забарвлені в червоний колір азосполуки з реактивом Грисса. Реактив Грисса являє собою суміш  $\alpha$ -нафтиламіну та сульфанілової кислоти в 12% - вому розчині оцтової кислоти. Реакція протікає в дві стадії.

Спочатку азотиста кислота  $\text{HNO}_2$ , що утворюється в кислому середовищі в присутності йонів  $\text{NO}_2^-$ , взаємодіє з сульфаніловою кислотою з утворенням солі діазонію:



а потім сіль діазонію вступає в реакцію з  $\alpha$ -нафтиламином (реакція азосполучення) з утворенням азобарвника червоного кольору



Інтенсивність забарвлення, пропорційна вмісту нітритів, вимірюють на фотоелектроколориметрі з зеленим світлофільтром ( $\lambda = 490 - 530 \text{ нм}$ ).

## 14.2 Робота в лабораторії

### *Реактиви, посуд, прилади*

1. Пробірки діаметром 13–14 мм.
2. Колби місткістю 50 мл.
3. Піпетки місткістю 1, 2, 5, 50 мл.

4. Реактив Грисса, сухий реактив або 10% розчин у 12 % розчині оцтової кислоти. Якщо немає готового препарату, то його готують у такий спосіб: а) 0,5г сульфанілової кислоти розчиняють у 150 мл 12% розчині оцтової кислоти; б) 0,1г  $\alpha$ -нафтиламіну розчиняють при нагріванні в 20 мл дистильованої води, фільтрують і змішують з 150 мл 12% розчину оцтової кислоти. Розчини зберігають окремо на холоді протягом 2-х місяців. Перед застосуванням одну частину розчину "а" змішують з рівною за об'ємом частиною розчину "б". Суміш зберігають у склянці з темного скла. Реактив повинен бути безбарвним. Допускається слабо-рожеве забарвлення, яке зникає при розведенні 1:40. Якщо забарвлення не зникає, то реактив знебарвлюють цинковим пилом і для аналізу використовують відстояний безбарвний розчин.

5. Оцтова кислота, 12 %- вий розчин. Дистильованою водою розбавляють 25 мл крижаної оцтової кислоти до 200 мл.

6. Стандартні розчини  $\text{NaNO}_2$ : а) **головний стандартний розчин** – у мірній колбі на 1 л у бідистильованій воді розчиняють 1,497 г висушеного при  $105^\circ\text{C}$  нітриту натрію  $\text{NaNO}_2$  і доводять об'єм до позначки. В 1 мл міститься 1 мг  $\text{NO}_2^-$ . Розчин консервують, додаючи 1 – 2 мл хлороформу; б) **робочий розчин** – 1 мл головного стандартного розчину  $\text{NaNO}_2$  вміщують у мірну колбу на 1 л і доводять дистильованою водою до позначки. В 1 мл цього розчину міститься 0,001 мг  $\text{NO}_2^-$  - іонів. Застосовують свіжоприготовленим.

7. Фотоелектроколориметр ЛМФ–72 М; кювети товщиною 2–5 см; **зелений** світлофільтр ( $\lambda = 490\text{--}530\text{ нм}$ ).

### **14.2.1 Якісне визначення вмісту $\text{NO}_2^-$ - іонів з приблизною кількісною оцінкою**

У пробірку діаметром 13–14 мм наливають 10 мл досліджуваної води, додають декілька кристалів реактиву Грисса або 1 мл 10 % - вого розчину реактиву Грисса і нагрівають до  $70 - 80^\circ\text{C}$  на водяній бані. Через 10 хв. забарвлення, що з'явилося, порівнюють зі шкалою візуального визначення вмісту нітриту – іонів (табл. 13.2).

Таблиця 13.2 – Орієнтовний вміст  $\text{NO}_2^-$ - іонів

Забарвлення при розгляданні збоку	Забарвлення при розгляданні зверху	Вміст нітритів, мг/л
Немає	Немає	<0,003
Немає	Надзвичайно слабо-рожеве	0,003
Ледь помітне рожеве	Дуже слабо-рожеве	0,007
Дуже слабо-рожеве	Слабо-рожеве	0,013
Слабо рожеве	Світло-рожеве	0,05
Світло-рожеве	Рожеве	0,10
Рожеве	Сильно-рожеве	0,20
Сильно-рожеве	Червоне	0,50
Червоне	Яскраво-червоне	1,00

#### 14.2.2 Кількісне фотометричне визначення вмісту $\text{NO}_2^-$ - іонів

Виходячи з наближеної кількісної оцінки вмісту нітрит-іонів готують розчини для побудови градуйованого графіка.

##### Методика визначення

**1. Приготування робочого розчину.** 1 мл головного стандартного розчину  $\text{NaNO}_2$  вміщують у мірну колбу на 1 л і доводять дистильованою водою до позначки. В 1 мл цього розчину міститься 0,001 мг  $\text{NO}_2^-$ -іонів.

**2. Побудова градуйованого графіку.** У ряд мірних колб на 50 мл послідовно вносять робочий стандартний розчин  $\text{NaNO}_2$  у кількості 0; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10; 15 мл і доводять до позначки дистильованою водою. Концентрація  $\text{NO}_2^-$ -іонів у цих розчинах відповідно дорівнює: 0 – 0,004 – 0,01 – 0,02 – 0,04 – 0,1 – 0,2 – 0,3 мг/л.

У колби додають 0,1 г сухого реактиву Грисса або 5 мл 10 %-вого розчину реактиву Грисса і перемішують. *Забарвлення з'являється через 40 хв. без нагрівання або через 10 хв. при нагріванні на водяній бані при 50– 60<sup>0</sup>С і зберігається незмінним протягом 3 годин.* Через 40 хв. розчини фотометрують у кюветах з товщиною оптичного шару 2 –5 см із зеленим світлофільтром ( $\lambda = 490\text{--}530$  нм) відносно нульової проби, до якої доданий реактив Грисса.

Градуйований графік будують у координатах оптична густина - вміст нітритів (мг/л).

**3. Визначення вмісту нітрит-іонів в аналізованій пробі води.** У колбу на 50 мл наливають пробу води, додають 0,1 г сухого реактиву Грисса або 5 мл 10%-вого розчину реактиву Грисса й перемішують. Через 40 хв. (без нагрівання) або 10 хв. (при нагріванні на водяній бані при 50 – 60<sup>0</sup>С) вимірюють оптичну гуштину розчину. Вміст нітритів (мг/л) знаходять за градуйованим графіком.



## Лабораторна робота № 15

### Екстракційно - рефрактометричне визначення нафтопродуктів у воді

#### 15.1 Самостійна підготовка

##### Запитання і задачі

1. Для визначення складу водно-ацетонових розчинів були визначені показники заломлення  $n_D^{20}$  стандартних розчинів:

вміст ацетону, %	10	20	30	40	50
$n_D^{20}$	1,3340	1,3410	1,3485	1,3550	1,3610

Побудуйте градуйований графік і визначить вміст ацетону в суміші, якщо показник заломлювання суміші  $n_D^{20} = 1,3500$ .

2. Зважаючи, що між концентрацією розчину і показником заломлення існує лінійна залежність, розрахуйте молярну концентрацію хлориду натрію у воді, якщо відомо, що для стандартного 6% - вого розчину NaCl  $n_D^{20} = 1,3433$ , для води  $n_D^{20} = 1,3330$ , для досліджуваного розчину  $n_D^{20} = 1,3382$ . Густина досліджуваного розчину 1,07 г/см<sup>3</sup>.

##### Загальні відомості

Нафтопродукти належать до поширених токсичних речовин, які забруднюють поверхневі води. Нафта і продукти її переробки – це складні суміші низько-і високомолекулярних органічних сполук, таких, як аліфатичні та ароматичні вуглеводні, ненасичені гетероциклічні сполуки, смоли, асфальтени тощо. Поняття "нафтопродукти" умовно обмежують вуглеводневою фракцією, яка становить 70–90% від суми всіх речовин, що є в нафті і продуктах її переробки. Вуглеводні, що містяться в нафтопродуктах, неполярні або мало полярні речовини і тому можуть бути екстраговані з води гексаном або петролейним ефіром. Інші складові частини сирової нафти (нафтенові кислоти, феноли тощо) не екстрагуються гексаном чи петролейним ефіром, визначаються окремо і не включаються в поняття "вміст нафтопродуктів".

Визначення вмісту масел і нафтопродуктів у воді здійснюється *екстракційно-рефрактометричним методом*, який ґрунтується на екстракції нафтопродуктів із води гексаном і вимірюванні показника заломлювання отриманої гексанової витяжки.

**Рефрактометричний метод аналізу** – це оптичний метод аналізу, що ґрунтується на вимірюванні показника заломлення, який є сталою величиною для кожної речовини, її індивідуальною характеристикою.

При падінні променя світла (АО) на межу розподілу двох прозорих середовищ відбувається часткове відбиття світла від поверхні розподілу і часткове поширення світла в іншому середовищі (ОС) (рис.15.1).

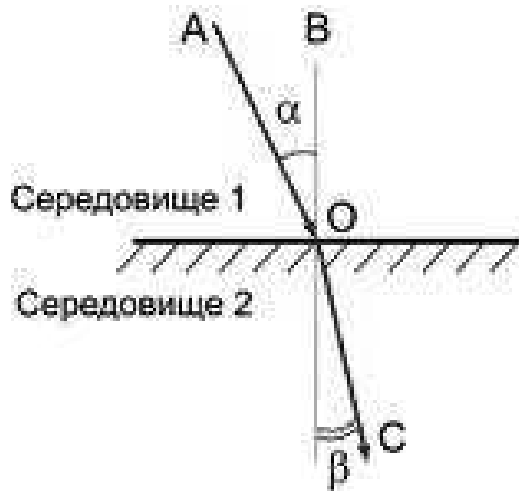


Рисунок 15.1 – Заломлення світла на межі двох середовищ:

*I – оптично менш щільне середовище; II – оптично більш щільне середовище*

Світло як електромагнітне випромінювання при проходженні крізь будь-яке середовище взаємодіє з частками речовини і змінює свою швидкість (найбільша швидкість світла у вакуумі дорівнює  $3 \cdot 10^8$  м/с). Тому напрям променя світла в іншому середовищі змінюється відповідно до **закону заломлення світла**:

- падаючий на межу розділу двох оптично неоднорідних середовищ промінь 1, заломлений в друге середовище промінь 2 і перпендикуляр, проведений до межі розділу в точці падіння (ОВ), лежать в одній площині (рис. 15.1);
- відношення синуса кута падіння  $\alpha$  до синуса кута заломлення  $\beta$  променя є величиною сталою для двох даних середовищ, визначається відношенням швидкості  $V_1$  поширення світла в першому середовищі до швидкості  $V_2$  поширення світла в другому середовищі і називається **відносним показником заломлення** другого середовища відносно першого  $n_{21}$ :

$$n_{21} = \frac{n_2}{n_1} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{V_1}{V_2}, \quad (15.1)$$

де  $n_1$  – показник заломлення першого середовища відносно повітря;

$n_2$  – показник заломлення другого середовища відносно повітря.

Якщо світло переходить із середовища з більшим заломленням  $n_2$  у середовище з меншим заломленням  $n_1$  (наприклад, розчин-повітря або скло-розчин), то кут падіння  $\alpha$  завжди буде менше кута заломлення  $\beta$ . Із зростан-

ням кута падіння зростає кут заломлення; при цьому настає момент, коли кут заломлення досягає  $90^\circ$ , тобто промінь не входить у друге середовище, а ковзає по поверхні розділу середовищ. Таке явище називають **повним внутрішнім відбиттям**, а кут падіння, за якого воно спостерігається – **граничним або критичним кутом  $\varphi$** . Тоді рівняння (15.1) має вигляд

$$n_2 \sin \varphi = n_1 \sin 90^\circ \Rightarrow n_1 = n_2 \sin \varphi \quad (15.2)$$

Явище повного внутрішнього відбиття на межі "рідина – скло" покладено в основу роботи приладу, який називається *рефрактометром* і застосовується для вимірювання показників заломлення рідин. У більшості рефрактометрів вимірювання здійснюються при *денному світлі* або за допомогою лампи розжарювання. Ці прилади комплектуються компенсаторами дисперсії (призми Амічі), які компенсують розкладання білого світла та спрямовують світловий потік у напрямку, який співпадає з напрямком жовтого променю. Показник заломлення, виміряний у такий спосіб, збігається з величиною показника заломлення, що вимірюється у монохроматичному жовтому світлі з довжиною хвилі  $\lambda = 589$  нм. Замість довжини хвилі частіше користуються літерним позначенням:  $n_D$  (де D – лінія натрію).

Зазвичай  $n_D$  вимірюють при  $20^\circ$  С. Якщо вимірювання  $n_D$  проводять за іншої температури, то це слід враховувати. Емпірично встановлено, що в інтервалі температур  $15-25^\circ$  С із зростанням температури на  $1^\circ$  С показник заломлення зменшується на 0,0005:

$$n_D^{20} = n_D^t - (20 - t) \cdot 0,0005 \quad (15.3)$$

Для багатьох розчинів спостерігається лінійна залежність показника заломлення від концентрації розчиненої речовини:

$$n = n_o + kC, \quad (15.4)$$

де  $n_o$  – показник заломлення чистого розчинника;

$C$  – концентрація речовини в розчині;

$k$  – емпіричний коефіцієнт.

Саме залежність (15.4) лежить в основі визначення концентрації нафтопродуктів у воді.

Готується серія водних сумішей (емульсій) з відомою концентрацією нафтопродуктів. Далі за допомогою гексану проводять екстракцію нафтопродуктів з кожної емульсії. Утворені розчини нафтопродуктів у гексані послідовно рефрактометрують, тобто вимірюють їх показники заломлення. За визначеними даними будують градуирований графік у координатах показник заломлення – вміст

нафтопродуктів. Воду, що аналізують, піддають усім операціям, що й стандартні розчини, після чого вимірюють показник заломлення гексанової витяжки та за градуйованим графіком знаходять вміст нафтопродуктів.

## 15.2 Прилад, посуд і реактиви

1. Рефрактометр РЛФ-22.
2. Пробірки місткістю 25-50 мл – 6 шт.
3. Циліндр місткістю на 10 мл – 1 шт.
4. Гексан (х.ч.).
5. Масло (нафтопродукт) для приготування стандартних розчинів.

## 15.2 Послідовність виконання роботи

### 15.2.1 Юстування рефрактометра

1. Перевірка і встановлення нуля (*юстування приладу*). Юстування приладу проводять за дистильованою водою. Для цього відкривають верхню кришку камери, встановлюють вимірювальну призму горизонтально, обережно протирають її спиртом і після повного його випарування, наносять декілька краплин дистильованої води. Закривають камеру. Вода повинна повністю заповнити проміжок між освітлюваною і вимірювальною призмами.

2. Встановлюють освітлюване дзеркало таким чином, щоб поле зору було повністю освітлене. Окуляр виставляють на чітке зображення візирної лінії і шкали.

3. Візирну лінію шкали встановлюють на позначку показника заломлення дистильованої води  $n_D^{20}=1,333$ . У зорову трубку спостерігають межу світлотіні відносно точки перетинання двох візирних ліній - межа повинна чітко проходити через цю точку перетинання. Тільки за виконання цієї вимоги, можна визнати, що рефрактометр встановлено на нуль. Межу світлотіні підводять до точки перетинання за допомогою лівого маховику. Якщо при юстуванні за дистильованою водою на перетинанні двох візирних ліній отримали інше значення  $n_D^{20}$  води, то для всіх поточних вимірів показників заломлення здійснюють перерахунок. Наприклад, при вимірюванні показника заломлення дистильованої води отримано  $n_D^{20} = 1,335$ , тоді поправка ( $\Delta$ ) буде розраховуватися, як

$$\Delta = n_{D_{H_2O}}^{20}(\text{вимір.}) - n_{D_{H_2O}}^{20}(\text{теор.}) = 1,335 - 1,333 = 0,002.$$

Якщо при подальших вимірах показника заломлення якоїсь рідини знайдено, що його  $n_D^{20} = 1,378$ , то реальне значення показника заломлення буде

$$n_D^{20} = 1,378 - \Delta = 1,378 - 0,002 = 1,376.$$

***Протягом роботи рефрактометра потрібно періодично перевіряти положення нульової точки!***

### ***15.2.2 Вимірювання показника заломлення гексану та гексанових розчинів нафтопродуктів***

1. Відкривають камеру, встановлюють горизонтально вимірювальну призму, протирають її спиртом, витримують до повного випаровування спирту і наносять декілька краплин чистого гексану або розчину нафтопродукту в гексані, що досліджують. Закривають камеру.

2. Лівим маховиком обертають камеру доти, доки межа світлотіні не встановиться на точці перехрестя візирних ліній. Правим маховиком (лімб дисперсії) ліквідують забарвленість (райдужність).

3. За шкалою відраховують показник заломлення розчину, що досліджують. Показник заломлення чистого гексану  $n_D^{20} = 1,3754$ .

***15.2.3 Приготування і екстракція стандартних розчинів.*** У 5 пробірок місткістю 50 мл наливають по 25 мл дистильованої води, до кожної пробірки додають певну кількість нафтопродукту (масла) (5, 10, 20, 30, 40 краплин). Розраховують масу нафтопродукту в кожній пробірці (маса однієї краплини відома). Пробірки затискають пробками і вміст пробірки збовтують протягом 10 хв. Далі проводять екстракцію нафтопродукту з води гексаном – для цього до кожної пробірки додають по 5 мл гексану і знову збовтують 15 хв.

***При збовтуванні пробірок потрібно обережно поводитися з пробкою, притримувати її натисканням, щоб уникнути довільного викиду пробки парою органічних речовин, тиск якої при збовтуванні рідин зростає. Для зменшення тиску впродовж збовтування час від часу пробірку потрібно відкривати.***

Закінчивши збовтування пробірки залишають на 30 хв. у стані спокою з метою досягнення повного розшарування рідин. Протягом цього часу пробірки повинні бути щільно закритими, щоб уникнути випаровування гексану. Потім піпеткою із верхнього органічного шару (розчин нафтопродукту в гексані) кож-

ної пробірки відбирають пробу, вміщують її у рефрактометр і виміряють показник заломлення (див. 15.2.2). Результати занотують до таблиці:

№ пробірки	Кількість краплин нафтопродуктів	Маса однієї краплини нафтопродукту $m$ , мг	Загальна маса нафтопродукту у пробірці, $m_H$ , мг	$n_D^{20}$	$C$ , мг/л
1.	5				
2.	10				
3.	20				
4.	30				
5.	40				
Вода № 1					
Вода № 2					

За даними таблиці будують градуйований графік у координатах  $n_D^{20} - m_H$  (мг)

#### 15.2.4 Екстрагування нафтопродуктів із досліджуваної води

У пробірку на 50 мл наливають 25 мл досліджуваної води, додають 5 мл гексану і збовтують 5 хв. Далі для розшарування рідин пробірку витримують у стані спокою 30 хв. (пробірка повинна бути щільно закритою). Після цього піпеткою відбирають декілька крапель гексанового розчину нафтопродукту і вимірюють його показник заломлення  $n_X$ . Вміст нафтопродуктів  $C_X$  (мг/л) у пробі воді визначають за допомогою градуйовального графіка.

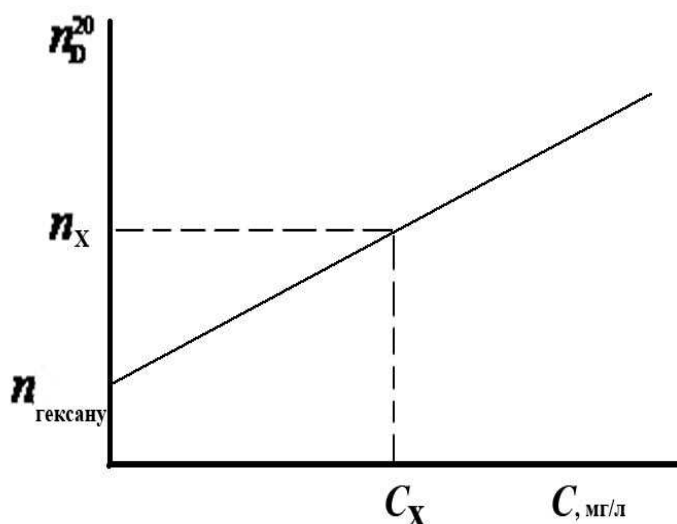


Рисунок 15.2 – Градуйовальний графік для визначення вмісту ( $C$ , мг/л) нафтопродуктів у воді за даними рефрактометричного аналізу

Вміст нафтопродуктів  $C_x$  (мг/л) у досліджуваній воді розраховують згідно з рівнянням:

$$C_x = \frac{m_x \cdot 1000}{V},$$

де  $m_x$  – маса нафтопродуктів у досліджуваній воді, мг;

$V$  – об'єм проби досліджуваної води, мл.

### **Лабораторна робота №16**

#### ***Визначення рН води потенціометричним методом***

##### **16.1 Самостійна підготовка**

##### ***Запитання і задачі***

1. До якого типу електродів відноситься скляний електрод? Його недоліки та переваги?
2. Поясніть механізм виникнення стрибка потенціалу на межі скло – розчин.
3. Яким чином готують скляний електрод до роботи?
4. У чому сутність калібрування скляного електрода. Чим зумовлена необхідність цієї процедури?
5. Яка будова хлоридсрібного електрода? До електродів якого типу він відноситься? Чому саме цей електрод застосовують як електрод порівняння?
6. Напишіть схему гальванічного елемента, що застосовується для вимірювання рН.
7. Розрахуйте рН 0,001М розчину КОН.
8. Розрахуйте потенціал мідного електрода, який знаходиться в розчині, що містить 16 г сульфату міді в 1000  $см^3$  розчину відносно стандартного водневого електрода.

##### **Загальні положення потенціометричного методу**

Кількісною мірою кислотності середовища, тобто вмісту в розчині йонів гідрогену, є величина

$$p a_{H^+} = -\lg a_{H^+} \quad (16.1)$$

Це суто теоретична величина, бо експериментально визначити активність окремого йону  $a_{H^+}$  (або коефіцієнт активності) неможливо. Експериментально визначають тільки так зване "інструментальне" значення рН, яке умовно теж знаходять як

$$pH = -\lg a_{H^+} \quad (16.2)$$

Визначення рН розчинів здійснюють **потенціометричним методом**, який ґрунтується на вимірюванні електрорушійної сили ( $E$ ) гальванічного елементу, складеного з **індикаторного електрода**, потенціал якого є функцією концентрації йонів гідрогену в розчині, і **електрода порівняння**, який має сталий і добре відтворюваний потенціал. Величина  $E$  залежить від концентрації йонів  $H^+$  у розчині.

На сьогодні найбільш поширеним електродом порівняння є **хлоридсрібний** електрод, а індикаторним – **скляний йонселективний електрод (ІСЕ)**.

Скляний йонселективний електрод виготовляють зі спеціального сорту електропровідного скла у вигляді скляної кульки з порожниною, заповненою розчином  $HCl$  з концентрацією 0,1 моль/л. У цей розчин занурено допоміжний хлоридсрібний електрод, що виконує роль зовнішнього виводу скляного електрода для його підключення до однієї з клем приладу, що вимірює значення електричного потенціалу (рис. 16.1).

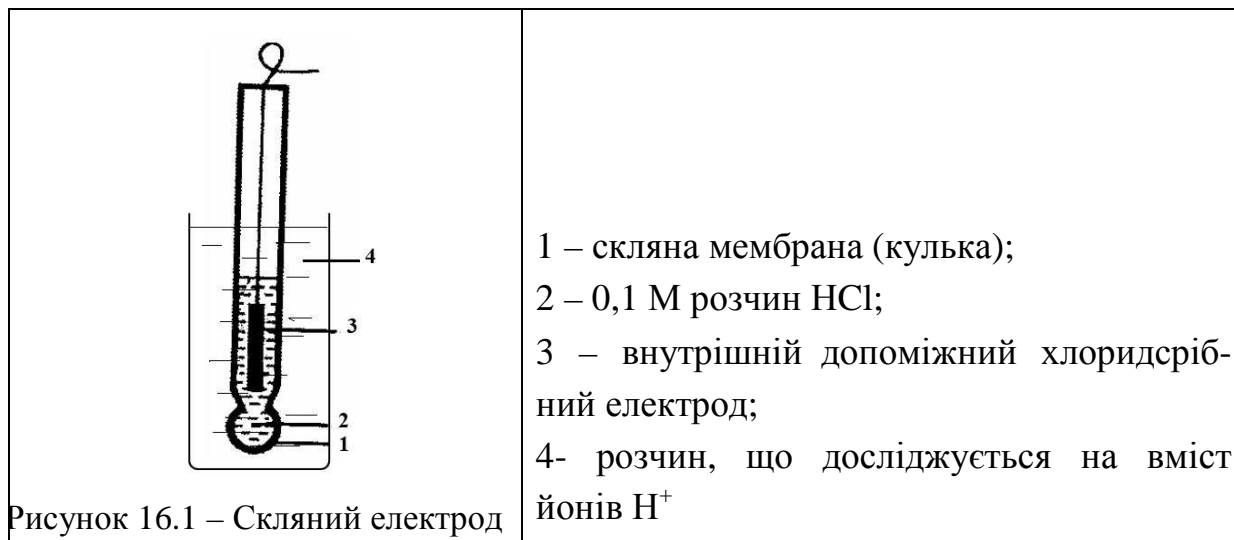


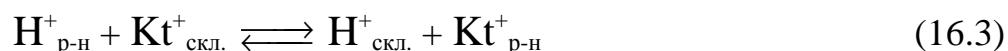
Рисунок 16.1 – Скляний електрод

Схематично будова зображеного на рисунку 16.1 скляного електрода має вигляд



Принцип дії такого електрода заснований на тому, що катіони ( $Kt^+$ )  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Li^+$ , які містяться у структурі скла, здатні до обміну з катіонами зовнішнього розчину, тоді як аніони скла міцно пов'язані з його структурою і до обміну з йонами розчину не здатні.

Для скляного електрода з водневою функцією селективність до гідроген-іонів забезпечується рівновагою обміну катіонів лужних металів скла на катіони водню досліджуваного розчину:





Для надання скляному електродові здатності до рівноваги за рівнянням (16.3) кульку скляного електрода занурюють спочатку в дистильовану воду, де витримують кілька годин (стадія гідратації скла), а потім – на 2-3 доби в 0,1 М розчин HCl. Після цього скляний електрод здобуває потрібну водневу функцію, а саме, потенціал такого електрода лінійно залежить від показника активності гідроген-іонів зовнішнього розчину, тобто значення рН:

$$\varphi_{\text{скл}} = \text{const} + \frac{2,3RT}{F} \lg a_{\text{H}^+}; \quad (16.4)$$

$$\varphi_{\text{скл}} = \text{const} + \theta \lg a_{\text{H}^+}; \quad (16.5)$$

$$\varphi_{\text{скл}} = \text{const} - \theta \text{pH}, \quad (16.6)$$

де  $\varphi_{\text{скл}}$  – потенціал скляного електрода (стрибок потенціалу, що виникає на межі фаз скло-зовнішній розчин), В;

$\text{const}$  – певна стала, В. Це умовне значення потенціалу не можна уособлювати зі стандартним електродним потенціалом, бо ця стала зумовлена сортом скла й типом внутрішнього електрода;

$\theta = \frac{2,3RT}{F}$  – крутизна електродної функції. За умов  $T = 298 \text{ К}$ ,  $\theta = 0,059 \text{ В}$ .

Рівняння (16.6) – це рівняння прямої в координатах  $\varphi_{\text{скл}} = f(\text{pH})$ . Межа значень рН, де виконується така лінійна залежність, зумовлена сортом скла. В сильно кислих і сильно лужних розчинах спостерігається відхилення від лінійної залежності (електрод не має водневої функції) – рисунок 16.2. Для перевірки скляного електрода та його калібрування складають гальванічний елемент із скляного та хлоридсрібного електродів і експериментально вимірюють його електрорушійну силу ( $E$ ) в буферних розчинах з відомим значенням рН.

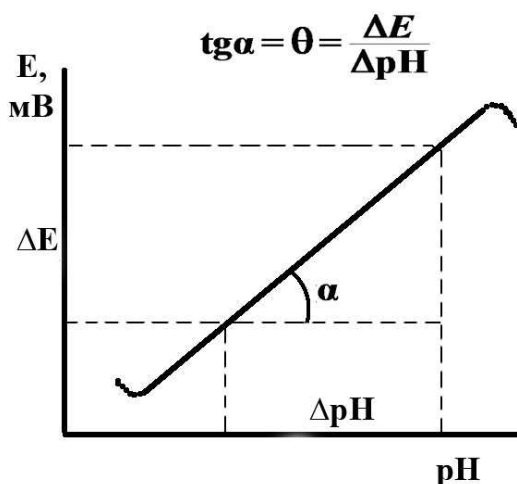
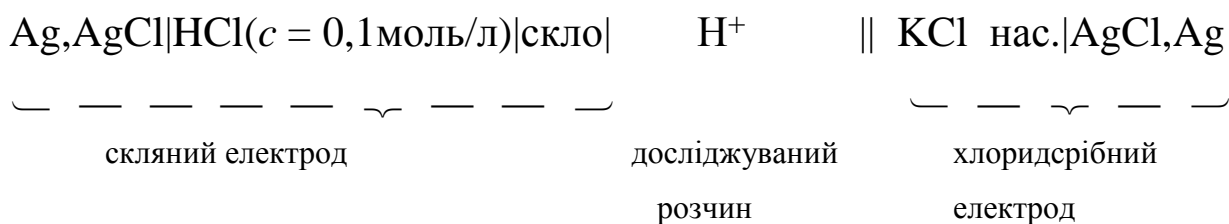


Рисунок 16.2

Особливість *буферних розчинів* полягає в тому, що вони здатні залишати сталим рН при їх розведенні або додаванні до них невеликої кількості кислоти або лугу.

Схема гальванічного елемента для потенціометричних вимірювань зі скляним електродом має вигляд



Електрорушійна сила такого елемента ( $E$ ) визначається як різниця потенціалів хлоридсрібного  $\varphi_{\text{х.с.}}$  і скляного  $\varphi_{\text{скл}}$  електродів:

$$E = \varphi_{\text{х.с.}} - \varphi_{\text{скл}} = \text{const} + \theta \text{pH}. \quad (16.7)$$

Згідно з (16.7)  $E$  лінійно залежить від рН, до того ж тангенс кута нахилу цієї прямої визначає крутизну електродної функції  $\theta$  (див. рис. 16.2):

$$\text{tg}\alpha = \theta = \frac{2,3RT}{F} = \frac{\Delta E}{\Delta \text{pH}}. \quad (16.8)$$

## 16.2 Експериментальна частина

### *Реагенти, посуд і апаратура*

1. Йономір ЭВ-74.
2. Складний електрод ЕСЛ-43-07.
3. Хлоридсрібний електрод ЕВЛ-1М3.1

*Підготовку електродів до роботи здійснюють згідно з правилами, наведеними в паспортах до електродів.*

4. Буферні розчини – стандарт - титри:

- 0,05 *м* розчин гідрофталату калію ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ), **рН = 4,01**;
- 0,025 *м* розчин дигідрофосфату калію та 0,025 *м* розчин гідрофосфату натрію ( $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$ ), **рН = 6,86**;
- 0,01 *м* розчин тетраборату натрію ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), **рН = 9,18**.

*Готувати буферні розчини необхідно на звільненій від вуглекислоти дистильованій воді. Буферні розчини зберігають у герметичному скляному або поліетиленовому посуді. Термін зберігання фосфатного буферу – 2 міс., решти – 3 міс.*

5. Стаканчик місткістю 100 мл.
6. Хлорид калію, хч, насичений розчин.
7. Кислота хлоридна, 0,1М розчин.

### **Хід визначення рН потенціометричним методом**

1. Ознайомитися з інструкцією до приладу.

2. Виміряти *ЕРС* гальванічного елемента у стандартних буферних розчинах. Перед кожним вимірюванням електроди та склянку треба промити дистильованою водою. Залишки води вилучити фільтрувальним папером. Торкатися руками до вимірювальної частини електродів не можна! До склянки налити буферний розчин, занурити в нього електроди (кулька скляного електрода має бути повністю вкрита рідиною; одночасно треба уникати дотику кульки до стінок і дна склянки). Після цього проводять вимірювання значення  $E$  (мВ) у першому буфері, аналогічно – в подальших буферних розчинах.

3. За результатами вимірів *ЕРС* у буферних розчинах, рН яких відома, побудувати калібрувальний графік у координатах  $E = f(\text{pH})$  (рис. 16.2).

4. Зробити висновок про придатність вибраного електрода до подальших досліджень.

5. Для визначення рН розчину, що досліджується, заміряють відповідне йому значення  $E$  (так само, як це робили з буферними розчинами) і за побудованим калібрувальним графіком встановлюють значення рН.

6. Для вимірювань рН в розчинах за допомогою шкали рН приладу, попередньо необхідно перевірити правильність настроювання приладу. З цією метою виміряють рН стандартного буферного розчину, для якого відомо значення рН. При необхідності калібрувальною ручкою встановлюють стрілку приладу на відповідне значення рН з урахуванням температури розчину. Потім перевіряють показання приладу в трьох стандартних буферних розчинах з різним значенням рН. Похибка при вимірюванні в кожному з буферів має бути в межах  $\pm 0,05$  рН.

7. Виміряти значення рН в розчині, що досліджується. По закінченні роботи вимкнути всі кнопки приладу. Вимкнути його з мережі, промити електроди і залишити їх у склянці з дистильованою водою.

### **Проведення вимірів за допомогою рН-метра**

#### **Підготовка приладу до роботи**

1. Підключити електроди до гнізд на задній стінці приладу: вимірювальний (скляний) електрод - у гніздо "изм.", хлоридсрібний (електрод порівняння) - у гніздо "всп.". Електроди занурити в досліджуваний розчин, попередньо промивши їх дистильованою водою.

2. Натиснути кнопку "0 ". Кнопка "НІ" повинна бути віджата.

3. Увімкнути прилад у мережу напругою 220 В і прогріти його протягом 30 хв.

4. Перемикач роду термокомпенсації встановити в положення "ручна". Ручкою "температура розчину" виставити на верхній шкалі приладу, значення температури розчину, що виміряна термометром. Температура розчину повинна вимірюватися і встановлюватися з точністю  $0,5^{\circ}\text{C}$ .

#### **Відлік показань при вимірюванні рН**

1. При вимірюванні рН потрібно натиснути кнопку "катіони – аніони".
2. Натиснути кнопку грубого діапазону "-1÷19", потім кнопку "рН" і зняти показання по нижній шкалі приладу рН "грубо".
3. Натиснути кнопку одного з вузьких діапазонів ( $-1 \div 4$ ;  $4 \div 9$ ;  $9 \div 19$ ) і зняти точне показання рН за відповідною шкалою, керуючись оцифровкою, що відповідає обраному діапазону. Виміряне значення рН додають до нижньої границі діапазону. Наприклад, діапазон  $4 \div 9$ ; показання приладу 1,2; значення рН  $4 + 1,2 = 5,2$ .
4. Після виміру натиснути знову кнопку "-1+19", потім-кнопку "t".

#### **Відлік показань при вимірі EPC**

1. Кнопка "катіони - аніони" повинна бути віджата.
2. Натиснути клавішу "+mV" чи "-mV", потім кнопку грубого діапазону  $-1 \div 19$  і за нижньою шкалою зняти показання приладу.
3. Натиснути кнопку точного діапазону. Зняти показання за відповідною шкалою і помножити його на 100. Наприклад, показання за шкалою 2,3; діапазон  $4 \div 9$ ; отримане значення  $EPC = (4+2,3) \cdot 100 = 630 \text{ мВ}$ .
4. Після виміру натиснути знову кнопку "-1+19", потім-кнопку "t".

### **Лабораторна робота № 17**

#### ***Визначення концентрації лугу методом потенціометричного титрування***

##### **17.1 Самостійна підготовка**

##### ***Запитання і задачі***

1. У чому різниця методів прямої йонометрії та потенціометричного титрування? Які переваги потенціометричного титрування?
2. Яким чином за даними потенціометричного титрування кислот лугами (чи навпаки) можна вибрати індикатор?
3. Побудуйте криві потенціометричного титрування в координатах  $E = f(V)$  і  $\Delta E/\Delta V = f(V)$  і розрахуйте концентрацію  $\text{CaCl}_2$  у розчині (г/л), якщо

при титруванні 20,0 мл цього розчину розчином трилону Б (концентрація 0,05 н.) одержані такі дані:

<i>V</i> (трилону Б)	10,0	15,0	17,0	17,5	17,9	18,0	18,1	18,5	19,0
<i>E</i> , мВ	382	411	442	457	498	613	679	700	709

## 17.2 Робота в лабораторії

1. Йономір ЭВ-74.
2. Складний електрод ЕСЛ-43-07.
3. Хлоридсрібний електрод ЕВЛ-1МЗ.14.
5. Піпетка місткістю 10 мл.
6. Бюретка місткістю 25 мл.
7. Стандартний розчин HCl, 0,1 М.
8. Розчин ~0,1М NaOH

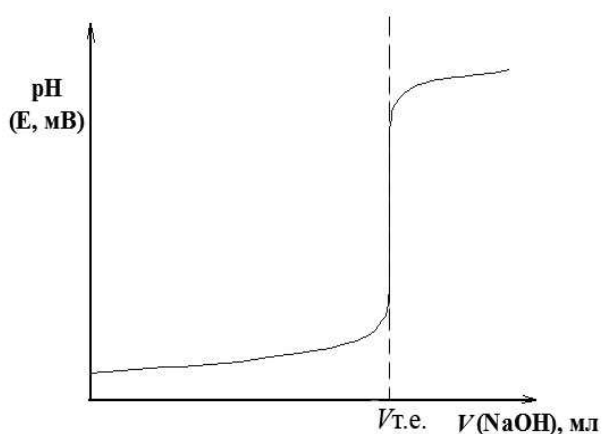
В потенціометричному титруванні індикацію точки еквівалентності проводять за різкою зміною (стрибком) величини *EPC*, яка спричинена зміною потенціалу індикаторного електроду в результаті хімічної реакції за участю потенціал-визначального компонента.

Метод потенціометричного встановлення точки еквівалентності має більшу точність, чутливість у порівнянні з титруванням із використанням кольорових індикаторів. Цей метод дає можливість аналізувати забарвлені й мутні розчини, автоматизувати процес титрування.

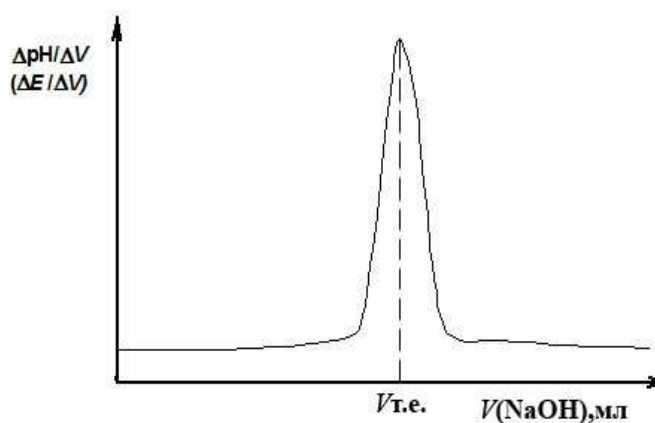
Для проведення потенціометричного титрування, насамперед, добирають відповідний індикаторний електрод, електрод порівняння та тип електрохімічної комірки (з переносом або без переносу).

Електроди вибирають залежно від виду аналізованих йонів і типу хімічної реакції, що перебігає при титруванні. При кислотно-основному титруванні рН розчину вимірюється за допомогою гальванічного елемента, складеного зі скляного електрода ( $H^+$ ), і хлоридсрібного електрода: скляний електрод || досліджуваній розчин ( $H^+$ ) || хлоридсрібний електрод.

У ході титрування вимірюють і записують *EPC* (або рН) комірки після кожного додавання певного об'єму титранту. За отриманими даними будують інтегральну й диференційну криві титрування.



Інтегральна крива титрування



Диференційна крива титрування

За кривими титрування визначають об'єм титранта в точці еквівалентності. Розрахунок концентрації аналізованого йона (речовини) здійснюють, як у звичайному титриметричному методі аналізу.

### Виконання роботи

1. Ознайомитися з інструкцією до рН-метру.
2. Юстування приладу за буферними розчинами. Перед кожним вимірюванням електроди та склянку треба промити дистильованою водою. Залишки води вилучити фільтрувальним папером. Торкатися руками до вимірювальної частини електродів не можна! До склянки налити буферний розчин, занурити в нього електроди (*кулька скляного електрода має бути повністю вкрита рідиною*; одночасно треба уникати дотику кульки до стінок і дна склянки). Після цього проводять вимірювання значення рН у першому буфері, рН якого відомо. Прилад придатний до роботи, якщо теоретичне і експериментальне значення рН співпадають.
3. Заповнюють бюретку досліджуваним розчином  $\sim 0,1\text{M NaOH}$ .
4. У стакан для титрування занурюють якір магнітної мішалки і піпеткою на 10 мл відбирають аліквоту розчину  $\text{HCl}$ , додають певний об'єм дистильованої води до позначки, занурюють електроди, вмикають магнітну мішалку.
5. Проводять грубе титрування розчином  $\text{NaOH}$ , додаючи титрант порціями по 0,5 мл. Після додання кожної порції титранту, дають певний час (до 1-2 хв.) на повне перемішування і встановлення показання приладу.
6. Титрування повторюють (проводять точне титрування) до отримання трьох співпадаючих результатів. Дані занотовують до таблиці:

$V(\text{NaOH}), \text{мл}$	$\text{pH}$	$\Delta V$	$\Delta \text{pH}$	$\Delta \text{pH} / \Delta V$

6. За даними таблиці будують криві титрування в координатах  $pH = f(V)$  і  $\frac{\Delta pH}{\Delta V} = f(V)$ , знаходять точки еквівалентності, визначають об'єми титранту і розраховують концентрацію лугу.

## Лабораторна робота 18

### Визначення вмісту $NO_3^-$ - іонів потенціометричним методом

#### 18.1 Самостійна підготовка

##### Запитання і задачі

1. Про що свідчить наявність нітратів у воді?
2. Поясніть сутність потенціометричного методу визначення концентрації  $NO_3^-$ - іонів у воді?
3. Напишіть схему гальванічного елементу для визначення  $NO_3^-$ - іонів.
4. У стандартних розчинах натрій нітрату були виміряні електродні потенціали нітратселективного електроду відносно хлоридсрібного електроду:

$c(NO_3^-)$ , моль/л	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$
$E$ , мВ	142	192	246	306

Досліджувана вода мала різницю електродних потенціалів (нітратселективного і хлоридсрібного),  $E = 169$  мВ. Визначте вміст нітратів у г/л. Напишіть рівняння залежності  $E_{PC}$  від концентрації йонів у розчині.

5. Наважку проби, яка містить NaCl і NaBr і має масу 0,2017 г, внесли у мірну колбу на 100,39 мл. Потім відібрали аліквотну частину  $20,00 \text{ см}^3$  і відтитрували потенціометричним методом 0,05020М розчином  $AgNO_3$ . На кривій потенціометричного титрування спостерігали два скачка потенціалу  $V_1 = 3,42 \text{ см}^3$  і  $V_2 = 4,76 \text{ см}^3$ . Знайти масову частку NaCl і NaBr у пробі.

##### Загальні положення

Нітрати вважаються одними із найбільш небезпечних хімічних сполук, оскільки здатні викликати серйозні порушення в організмі людини. Джерелом нітратного забруднення є перш за все нітратні добрива, продукти гниття органічних речовин, промислові і комунально – побутові відходи тощо.

Шкідливі для здоров'я є не самі нітрати, а продукти їх відновлення — нітрити, що утворюються як під дією високих температур (кип'ятіння), так і безпосередньо в організмі під впливом мікрофлори шлунково-кишкового тракту.

**Згідно з ДСанПіН 2.2.4-171-10 гранично припустима концентрація  $\text{NO}_3^-$  у воді не повинна перевищувати 50 мг/л.**

Для людини смертельна доза нітратів становить від 8 до 14 г. Гостре отруєння настає при прийомі від 1 до 4 г. Ознаки отруєння проявляються через 1 - 6 годин після надходження нітратів до організму. Отруєння супроводжується: нудотою, запамороченням, головним болем, сонливістю, порушенням координації, зниженням артеріального тиску, втратою свідомості.

## **18.2 Робота в лабораторії**

### ***Посуд, реактиви, прилади***

1. Йономер І-160 М.
2. Плівковий йонселективний електрод для виміру активності йонів  $\text{NO}_3^-$  (ЕЛІС – 121 $\text{NO}_3$ ).
3. Допоміжний хлоридсрібний електрод (ЕВЛ-1М3.1).

*Підготовку електродів до роботи здійснюють згідно з інструкціями, наведеними в паспортах до електродів.*

4. Мірні колби ємкістю 100 мл
5. Піпетки ємкістю 10 мл.
6. **Головний** стандартний 1М розчин  $\text{KNO}_3$ : 10,1 г  $\text{KNO}_3$  розчиняють у мірній колбі ємкістю 100 мл.

**Принцип методу визначення.** Визначення  $\text{pNO}_3$  досліджуваної води здійснюють *потенціометричним методом* за допомогою йономера лабораторного І –160 М. При вимірюванні  $\text{pNO}_3$  розчинів достатньо відкалібрувати прилад за двома контрольними розчинами з відомими значеннями  $\text{pNO}_3$ , а потім одразу визначити  $\text{pNO}_3$  досліджуваної води.

Для визначення вмісту  $\text{NO}_3^-$ -іонів у воді в якості індикаторного електроду використовують плівковий йонселективний електрод ЕЛІС-121  $\text{NO}_3$  (ІСЕ –  $\text{NO}_3$ ), потенціал якого є функцією концентрації йонів  $\text{NO}_3^-$  в розчині. Електрод порівняння – хлоридсрібний електрод ЕВЛ-1М3.1, потенціал якого є сталим і не залежить від концентрації йонів  $\text{NO}_3^-$ . Діапазон вимірювання  $\text{pNO}_3$  від 0,3 до 4,3; величина рН розчину, що аналізують повинна бути в межах 2–10.

*Контрольним параметром перевірки придатності електроду ЕЛІС - 121  $\text{NO}_3$  є сталі значення потенціалу електроду в 0,01 М розчині  $\text{KNO}_3$  відносно хлоридсрібного електроду порівняння. Значення цього потенціалу при 20<sup>0</sup>С повинно бути в межах  $420 \pm 30$  мВ.*



Перед початком роботи ICE – NO<sub>3</sub> електрод вимочують 24 години в 0,01 М розчині KNO<sub>3</sub> при кімнатній температурі. Електрод зберігають у розчині KNO<sub>3</sub>, не допускаючи висихання його індикаторної частини. Перед вимірюванням електрод калібрують не менше, ніж за двома контрольними розчинами KNO<sub>3</sub> різних концентрацій, що охоплюють початок і кінець вимірювального діапазону рNO<sub>3</sub>.

Вимірювальний ланцюг при калібруванні електродів і вимірах активностей (рNO<sub>3</sub>) складають у такий спосіб:

ICE – NO<sub>3</sub> електрод / досліджуваний розчин NO<sub>3</sub> // KCl(нас.) | AgCl | Ag

Пробу відбирають і аналізують у день проведення аналізу її консервують, додаючи на 1 л води 2 -4 мл хлороформу або 1 мл концентрованої сульфатної кислоти. Об'єм проби води для визначення вмісту нітратів не повинен бути меншим за 200 мл.

### **Методика визначення**

#### **1. Приготування контрольних робочих розчинів**

З головного стандартного 1 М розчину KNO<sub>3</sub> шляхом послідовного десятикратного розведення в колбах на 100 мл готують 4 контрольні робочі розчини (інтервал концентрацій від 10<sup>-1</sup> до 10<sup>-4</sup> моль/л) з відомими значеннями рNO<sub>3</sub> і коефіцієнтів активності  $\gamma_{\pm}$  (табл.18.1).

Таблиця 18.1

Концентрація контрольного робочого розчину $c$ , моль/л	$\gamma_{\pm}$	$pNO_3 = -\lg a(NO_3^-)$
0,0001	0,98	4,0
0,001	0,96	3,02
0,01	0,90	2,05
0,1	0,76	1,13

**2. Виконати вимірювання рNO<sub>3</sub> робочих розчинів і досліджуваної води за допомогою йонміра I-160М (відповідно до інструкції).**

#### **3. Розрахунок вмісту нітрат - іонів у воді (мг/л)**

Визначене значення рNO<sub>3</sub> для проби води, що досліджують, занотовують до таблиці 18.1. Виходячи з того, що  $pNO_3 = -\lg a(NO_3^-)$  визначають значення активності нітратних йонів  $a_{NO_3}$  (моль/л). Оскільки  $a(NO_3^-) = c(NO_3^-) \cdot \gamma_{\pm}$  то для знаходження  $c(NO_3^-)$  спочатку необхідно знайти коефіцієнти активності нітрат-іонів  $\gamma_{\pm}$  у досліджуваному розчині.

Для цього за даними таблиці 18.1 будують графік залежності  $\gamma_{\pm} = f(p\text{NO}_3)$ , за яким знаходять коефіцієнт активності нітратних йонів у досліджуваному розчині. Вміст нітрат-іонів (мг/л) розраховують за формулою

$$X(\text{NO}_3^-) = \frac{a(\text{NO}_3^-) \cdot 62 \cdot 1000}{\gamma_{\pm}}, \text{мг/л},$$

де 62 – молярна маса нітрат-іона (г/моль).

## **Лабораторна робота № 19**

### ***Визначення вмісту йонів натрію потенціометричним методом***

#### **19.1 Самостійна підготовка**

##### ***Запитання і задачі***

1. На чому базуються потенціометричні методи аналізу?
2. Напишіть рівняння Нернста та поясніть сутність величин, які до нього входять.
3. У чому полягає сутність прямої потенціометрії та потенціометричного титрування?
4. Які функції виконують індикаторні електроди? Які типи індикаторних електродів вам відомі?
5. Наведіть приклади електродів I і II роду.
6. Розрахуйте потенціал мідного електрода, зануреного в 0,01 М розчин  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ .  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ В}$ .
7. Електрорушійна сила гальванічного елемента  $\text{Co}|\text{Co}^{2+}||\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}$  при  $25^\circ\text{C}$  дорівнює 0,524В.  $\varphi_{\text{Cl}^-|\text{AgCl}|\text{Ag}}^0 = 0,22 \text{ В}$ ,  $\varphi_{\text{Co}^{2+}|\text{Co}}^0 = -0,28 \text{ В}$ . Розрахуйте концентрацію йонів  $\text{Co}^{2+}$  у розчині.

##### **Загальні положення**

У природних водах йони натрію займають одне з провідних місць серед катіонів за поширеністю. Оскільки всі солі натрію мають добру розчинність у воді, тому міграційні можливості йонів натрію досить широкі. Вміст йонів у природних водах коливається від декількох мг/л до сотень г/л. Натрій відноситься до санітарно-токсикологічних показників якості води.

**Згідно з ДСанПіН 2.2.4-171-10 вміст йонів натрію в питній воді не повинен перевищувати 200 мг/л.**

#### ***19.2 Робота в лабораторії***

##### ***Посуд, реактиви, прилади***

1. Йономер І-160 М.

2. Складний йон – селективний електрод для виміру активності йонів Na (ЕЛІС – 112Na).

3. Допоміжний хлоридсрібний електрод (ЕВЛ–1М3.1).

*Підготовку електродів до роботи здійснюють згідно з інструкціями, наведеними в паспортах до електродів.*

4. Мірні колби ємкістю 100 мл

5. Піпетки ємкістю 10 мл.

6. **Головний** стандартний 0,1 М розчин NaCl: готують з фіксаналу або 5,8443 г NaCl розчиняють у мірній колбі ємкістю 1 л.

7. 25%- вий розчин NH<sub>4</sub>OH.

**Принцип методу визначення.** Визначення рNa досліджуваної води здійснюють потенціометричним методом за допомогою йономера лабораторного І-160 М.

Для визначення вмісту Na<sup>+</sup>-іонів у воді в якості індикаторного електроду використовують складний йонселективний електрод ЕЛІС–112Na (ІСЕ-Na), електрод порівняння – хлоридсрібний електрод ЕВЛ–1М3.1.

*Особливостями використання ІСЕ – Na електроду є те, що його діапазон вимірювання рNa при температурі 20<sup>0</sup>С знаходиться в межах 1–3,5, а величина рН розчину, що аналізують, повинна бути не меншою за 8. Тому розчини, які аналізують, за необхідністю залужують шляхом додавання 1–2 мл 25%-ного розчину NH<sub>4</sub>OH з обов’язковим контролем рН.*

**Контрольним параметром** перевірки придатності електроду ЕЛІС – 112Na є стаке значення потенціалу електроду в 0,01 М розчині NaCl відносно хлоридсрібного електроду порівняння. Значення цього потенціалу при 20<sup>0</sup>С повинно бути в межах мінус 42 ± 10 мВ.

Перед початком роботи ІСЕ–Na електрод вимочують 24 години в 0,01 М розчині NaCl при кімнатній температурі. Поміж вимірюваннями електрод слід зберігати в 0,01 М розчині тетраборату натрію (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>), не допускаючи висихання його індикаторної частини. Перед виміром електрод калібрують не менше, ніж за двома контрольними розчинами NaCl різних концентрацій, що охоплюють початок і кінець вимірюваного діапазону рNa.

Вимірювальний ланцюг при калібруванні електродів і вимірах показників активності (рNa) складають у такий спосіб:

ІСЕ – Na-електрод / досліджуваний розчин Na<sup>+</sup> // KCl(нас.) | AgCl | Ag

## Методика визначення

### 1. Приготування контрольних робочих розчинів

З головного стандартного 0,1 М розчину  $\text{NaCl}$  шляхом послідовного десятикратного розведення в колбах на 100 мл готують 4 контрольних робочих розчина (інтервал концентрацій від  $10^{-1}$  до  $10^{-4}$  моль/л) з відомими значеннями рNa (табл. 19.1). До кожного розчину додають 1–2 мл 25%-ного розчину  $\text{NH}_4\text{OH}$  для створення рН=8,5–9, що обов'язково контролюють універсальним індикаторним папером.

Таблиця 19.1

Концентрація контрольного робочого розчину $c(\text{NaCl})$ , моль/л	$\gamma_{\pm}$	$\text{pNa} = -\lg a(\text{Na}^+)$
0,0001	0,975	4,0
0,001	0,964	3,01
0,01	0,902	2,02
0,1	0,755	1,05

2. Виконати вимірювання рNa робочих розчинів і досліджуваної води за допомогою йоніметра I-160M (відповідно до інструкції).

### 3. Розрахунок вмісту йонів натрію у пробі води (мг/л)

Визначене значення рNa для проби води, що досліджують, занотовують до таблиці 19.1.

Виходячи з того, що  $\text{pNa} = -\lg a(\text{Na}^+)$  визначають значення активності йонів натрію. Оскільки відомо, що  $a(\text{Na}^+) = c(\text{Na}^+) \cdot \gamma_{\pm}$  то для знаходження  $c(\text{Na}^+)$  (моль/л) спочатку необхідно знайти коефіцієнти активності йонів натрію ( $\gamma_{\pm}$ ) в досліджуваній воді. Для цього за даними таблиці 19.1 будують графік залежності  $\gamma_{\pm} = f(\text{pNa})$  і за ним знаходять коефіцієнт активності йонів натрію. Вміст йонів натрію  $X(\text{Na})$  (мг/л) розраховують за формулою

$$X(\text{Na}) = \frac{a(\text{Na}) \cdot 23 \cdot 1000}{\gamma_{\pm}},$$

де 23 – молярна маса йону натрію (г/моль).

## Лабораторна робота 20

### Кондуктометричний метод визначення солевмісту води

#### 20.1 Самостійна підготовка

##### Запитання і задачі

1. Визначить сталу комірки, яка заповнена 0,02 н розчином і має питому електропровідність  $2,768 \cdot 10^{-3}$  (Ом·см) $^{-1}$ . Опір комірки з розчином 324,2 Ом.

2. Розрахуйте молярну концентрацію оцтової кислоти в розчині, якщо його питома електропровідність дорівнює  $0,75 \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ , а залежність між концентрацією оцтової кислоти у воді і питомою електропровідністю може бути представлена таким чином:

$\kappa, \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$	0,27	0,64	1,10	1,46	1,50
$c(\text{CH}_3\text{COOH}), \text{ моль/дм}^3$	0,167	0,833	1,666	2,500	3,333

3. Розрахуйте вміст солей у морській воді, якщо її питома електропровідність  $4,62 \cdot 10^{-2} \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$ , а залежність питомої електропровідності від солевмісту описується рівнянням:  $\kappa = (1,82 \cdot 10^{-3} \cdot C - 1,28 \cdot 10^{-3} \cdot C^2)$ , де  $C$  – концентрація, г/л.

## 20.2 Сутність кондуктометричного методу аналізу

Кондуктометричний метод аналізу ґрунтується на вимірюванні електропровідності розчинів. Електропровідність розчину зумовлена наявністю в ньому йонів. Здатність розчинів електролітів проводити електричний струм під впливом електричного поля характеризує електропровідність ( $W$ ). Значення електричної провідності розчину є зворотним до значення його електричного опору ( $R$ , Ом)

$$W = \frac{1}{R}, \text{ Ом}^{-1}. \quad (20.1)$$

У системі СІ величина  $\text{Ом}^{-1}$  має назву сименс (См).

Відомо, що електричний опір

$$R = \rho \frac{l}{S}, \quad (20.2)$$

де  $\rho$  – питомий опір,  $\text{Ом}\cdot\text{м}$ ;

$l$  – довжина провідника, м;

$S$  – площа поперечного перерізу провідника,  $\text{м}^2$ .

Величину ( $\kappa$ ) зворотну питомому опору ( $\rho$ ) називають **питомою електропровідністю**

$$\kappa = \frac{1}{\rho}. \quad (20.3)$$

Беручи до уваги рівняння (20.2), вираз для питомої електропровідності набуває вигляду

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S}. \quad (20.4)$$

Її вимірюють в  $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$  (або  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ) і вона дорівнює електричній провідності  $1 \text{ м}^3$  розчину, що знаходиться між паралельними електродами, які розташовані на відстані 1 м один від одного.

Більш зручною одиницею об'єму для практичного використання в лабораторних умовах є часткова одиниця виміру –  $\text{см}^3$ . Тоді питома електропровідність буде вимірюватися в  $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$  (або  $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ).

Рівняння (20.4) є головним для вимірів і розрахунків у прямій кондуктометрії.

Електропровідність розчинів суттєво залежить від температури. Підвищення температури на 1 К призводить до зростання питомої електропровідності на 2–2,5%. Це пов'язано зі зменшенням в'язкості розчину, гідратації йонів і зростанням ступеню дисоціації слабого електроліту.

Залежність питомої електропровідності  $\kappa$  розбавлених розчинів від температури визначена емпірично і має вигляд рівняння

$$\kappa = \kappa_{298}[1 + a(T - 298) + b(T - 298)^2], \quad (20.7)$$

де  $\kappa_{298}$  - питома електропровідність при 298 К;  $a$  і  $b$  - температурні коефіцієнти електропровідності.

Коефіцієнти  $a$  і  $b$  залежать від природи електроліту: для сильних кислот  $a = 0,0164$ ; для сильних лугів  $a = 0,019$ ; для солей  $a = 0,022$ ;  $b = 0,0163(a - 0,0174)$ .

## 20.3 Робота в лабораторії

### Прилади, посуд і реактиви

1. Прилад для вимірювання опору.
2. Кондуктометрична комірка.
3. Мірні колби місткістю 100 мл.
4. Піпетки ємкістю 5, 10, 20, 25, 50 мл.
5. Стандартний 0,02 М розчин КСІ.
6. Робочий розчин із солевмістом 3 г/л.

У водах, до складу яких входять переважно неорганічні сполуки (більшість поверхневих вод), питома електропровідність є приблизним показником концентрації неорганічних електролітів.

**Мета роботи** – засвоїти методику визначення питомої електропровідності з метою оцінки солевмісту води.

### Порядок вимірювання питомої електропровідності

Безпосередньо в прямій кондуктометрії виміряють не питому електропровідність, а електричний опір досліджуваного розчину ( $R_X$ ). Це проводиться компенсаційним методом - методом компенсації невідомої величини опору до-

сліджуваного розчину опором, що виставляють на магазині опорів. Опір розчину виміряють за допомогою змінного струму високої частоти. При використанні постійного струму виникає електроліз розчину та поляризація електродів, що різко змінює опір розчину. Застосовують платинові електроди з великою активною поверхнею, для цього на платинову поверхню електродів додатково наносять шар пухкої аморфної платини.

### Методика виконання роботи

#### 1. Визначення сталої кондуктометричної комірки

Електричний опір ( $R_x$ ) виміряють за допомогою кондуктометричної комірки – скляної посудини з впаяними платиновими електродами. Відстань між електродами ( $l$ ) чітко зафіксована і за будь-яких умов має залишатися сталою. Точно визначити величину цієї відстані, як і площу електродів ( $S$ ), практично неможливо. Але співвідношення ( $K_{\text{ком.}} = \frac{l}{S}$ ), що отримало назву **сталого кондуктометричної комірки**, можна визначити експериментально. Відомо, що питома електропровідність

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} = \frac{1}{R} \cdot K_{\text{ком.}},$$

тоді стала комірки

$$K_{\text{ком.}} = \kappa \cdot R, \text{ м}^{-1}. \quad (20.8)$$

Стала комірки – індивідуальна характеристика кожної комірки. Для її визначення достатньо виміряти опір розчину будь-якої речовини, питома електропровідність якого відома за умов різних температур. Зазвичай для визначення сталої комірки використовують стандартний 0,02М розчин KCl, питома електропровідність якого за умов різних температур наведена в табл. 20.1.

Таблиця 20.1 – Питома електропровідність 0,02М розчину KCl ( $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ) при різних температурах

$t^{\circ}\text{C}$	12	14	16	18	20	22	24
$\kappa, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	0,2093	0,2193	0,2294	0,2397	0,2501	0,2606	0,2712

$t^{\circ}\text{C}$	26	28	30	32
$\kappa, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	0,2819	0,2927	0,3036	0,3146

Очевидно, що тоді

$$K_{\text{ком.}} = \kappa(\text{KCl}) \cdot R(\text{KCl}). \quad (20.9)$$

**Практично** сталу комірки визначають таким чином: суху й чисту комірку заповнюють 0,02 М розчином KCl до певної позначки. Фіксують температуру розчину і методом компенсації тричі виміряють опір розчину. Різниця між па-

ралельними вимірами не повинна бути більшою за 2–3 Ом. Для розрахунків беруть середнє значення опору. Користуючись даними табл. 20.1 за допомогою рівняння (20.9) розраховують сталу комірки.

**2. Приготування серії стандартних розчинів** з відомим солевмістом і визначення їх питомої електропровідності

Для приготування серії стандартних розчинів використовують вихідний робочий розчин з солевмістом 10 г/л. Стандартні розчини готують у мірних колбах на 100 мл шляхом розведення вихідного розчину в співвідношеннях 1:0; 1:1; 1:4; 1:7; 1:9; 1:19. Таким чином одержують 6 стандартних розчинів (з урахуванням вихідного робочого розчину) з концентраціями 10,0; 5,0; 2,0; 1,25; 1,0; 0,5 г/л відповідно.

Для кожного з 6 розчинів вимірюють опір (*перед кожним виміром електроди ретельно промивають дистильованою водою –кількаразовим занурюванням і тільки після того, як вода стече з них, занурюють у вимірювальну комірку! Вимірювання проводять у порядку зростання концентрації.*). Питому електропровідність обчислюють за формулою

$$\kappa = \frac{1}{R_x} \cdot K_{\text{ком.}} \quad (20.10)$$

Результати вимірів і обчислень занотують до таблиці 20.2. За даними таблиці будують градуйований графік у координатах  $\kappa$  от  $C$ .

### 3. Визначення солевмісту досліджуваної води

Виміряють опір води, що досліджують, обчислюють питому електропровідність і за градуйованим графіком знаходять солевміст. Результати занотують до таблиці 20.2.

Таблиця 20.2 – Результати вимірів і обчислень

Розчини	Солевміст (C), г/л	$R_x$ , Ом	$\kappa$ , Ом <sup>-1</sup> ·м <sup>-1</sup>
0,02М КСІ			
1:19			
1:9			
1:7			
1:4			
1:1			
1:0			
Вода, що досліджують			



**ДЕРЖАВНІ САНІТАРНІ НОРМИ ТА ПРАВИЛА 2.2.4-171-10****"Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною"**

Питна вода, призначена для споживання людиною, повинна відповідати таким гігієнічним вимогам:

- бути безпечною в епідемічному та радіаційному відношенні;
- мати сприятливі органолептичні властивості та нешкідливий хімічний склад.

**Таблиця 1 – Санітарно-хімічні показники безпечності та якості питної води**

№ з/п	Найменування показників	Одиниці виміру (не більше)	Нормативи для питної води		
			з колодязів та водопровідної	каптажів джерел	фасованої, з пунктів розливу та кюветів
1	2	3	4	5	6
1. Органолептичні показники					
1.	Запах при 20 <sup>0</sup> C	бали	2	3	0 (2) <sup>4</sup>
	при 60 <sup>0</sup> C		2	3	1(2) <sup>4</sup>
2.	Смак та присмак	бали	2	3	0 (2) <sup>4</sup>
3.	Кольоровість	градуси	20 (35) <sup>1</sup>	35	10(20) <sup>4</sup>
4.	Каламутність	НОК – нефелометрична одиниця каламутності (1 НОК=0,58 мг/дм <sup>3</sup> )	1 (3,5) <sup>1</sup>	3,5	0,5 (1,0) <sup>4</sup>
		2,6 (3,5) <sup>1</sup>			
		для підземного вододжерела			
2. Фізико-хімічні показники					
5.	Водневий показник	одиниці рН	6,5-8,5	6,5-8,5	6,5-8,5 (≥4,5) <sup>5</sup>
6.	Діоксид карбону	%	не визначається	не визначається	0,2-0,3- для слабогазованої; 0,31-0,4- для середньогазованої 0,41-0,6-для сильно газованої
7.	Залізо	мг/дм <sup>3</sup>	0,2 (1) <sup>1</sup>	1,0	0,2
8.	Загальна твердість	ммоль/дм <sup>3</sup>	7 (10) <sup>1</sup>	10	7
9.	Загальна лужність	ммоль/дм <sup>3</sup>	не визначається	не визначається	6,5
10.	Кальцій	мг/дм <sup>3</sup>	не визначається	не визначається	130
11.	Магній	мг/дм <sup>3</sup>	не визначається	не визначається	80
12.	Марганець	мг/дм <sup>3</sup>	0,05 (0,5) <sup>1</sup>	0,5	0,05
13.	Мідь	мг/дм <sup>3</sup>	1,0	не визначається	1,0

№ з/п	Найменування показників	Одиниці виміру (не більше)	Нормативи для питної води		
			водопровідної	з колодязів та каптажів джерел	фасованої, з пунктів розливу та кюветів
1	2	3	4	5	6
14.	Цинк	мг/дм <sup>3</sup>	1,0	не визначається	1,0
15.	Йод	мг/дм <sup>3</sup>	не визначається	не визначається	50
16.	Поліфосфати (за PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	мг/дм <sup>3</sup>	3,5	не визначається	0,6 (3,5) <sup>4</sup>
17.	Сульфати	мг/дм <sup>3</sup>	250 (500) <sup>1</sup>	500	250
18.	Сухий залишок	мг/дм <sup>3</sup>	1000 (1500) <sup>1</sup>	1500	1000
19.	Хлориди	мг/дм <sup>3</sup>	250 (350) <sup>1</sup>	350	250
20.	Хлор залишковий вільний	мг/дм <sup>3</sup>	0,5	0,5	0,05
21.	Хлор залишковий зв'язаний	мг/дм <sup>3</sup>	1,2	1,2	0,05

### 3. Санітарно-токсикологічні показники

#### а) неорганічні компоненти

22.	Алюміній**	мг/дм <sup>3</sup>	0,2 (0,5) <sup>2</sup>	не визначається	0,1
23.	Амоній	мг/дм <sup>3</sup>	0,5 (2,6) <sup>1</sup>	2,6	0,1 (0,5) <sup>4</sup>
24.	Діоксид хлору	мг/дм <sup>3</sup>	0,1	не визначається	не визначається
25.	Кадмій**	мг/дм <sup>3</sup>	0,001	не визначається	0,001
26.	Кремній**	мг/дм <sup>3</sup>	10	не визначається	10
27.	Миш'як**	мг/дм <sup>3</sup>	0,01	не визначається	0,01
28.	Молібден**	мг/дм <sup>3</sup>	0,07	не визначається	0,07
29.	Натрій**	мг/дм <sup>3</sup>	200	не визначається	200
30.	Нітрати (за NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	мг/дм <sup>3</sup>	50	50	10 (50) <sup>4</sup>
31.	Нітриї**	мг/дм <sup>3</sup>	0,5 (0,1) <sup>3</sup>	3,3	0,5 (0,1) <sup>7</sup>
32.	Озон залишк.	мг/дм <sup>3</sup>	0,1-0,3	не визначається	не визначається
33.	Ртуть*	мг/дм <sup>3</sup>	0,0005	не визначається	0,0005
34.	Свинець**	мг/дм <sup>3</sup>	0,01	не визначається	0,01
35.	Срібло**	мг/дм <sup>3</sup>	не визначається	не визначається	0,025
36.			для кліматичних		
	Фториди**	мг/дм <sup>3</sup>	IV ≤ 0,7 III ≤ 1,2 II ≤ 1,5	1,5	IV ≤ 0,7 III ≤ 1,2 II ≤ 1,5

№ з/п	Найменування показників	Одиниці виміру (не більше)	водопровідної	Нормативи для питної води	
				з колодязів та каптажів джерел	фасованої, з пунктів розливу та бюветів
1	2	3	4	5	6
37.	Хлорити	мг/дм <sup>3</sup>	0,2	не визначається	не визначається
<b>б) органічні компоненти</b>					
38.	Поліакриламід** залишковий	мг/дм <sup>3</sup>	2,0	не визначається	0,2
39.	Формальдегід**	мг/дм <sup>3</sup>	0,05	не визначається	0,05
40.	Хлороформ**	мг/дм <sup>3</sup>	60	не визначається	6
<b>в) інтегральний показник</b>					
41.	Перманганатна окиснюваність	мг О <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	5	5	2 (5,0) <sup>4</sup>

**Таблиця 2 – Показники фізіологічної повноцінності мінерального складу питної води**

№ з/п	Найменування показників	Одиниці виміру	Нормативи
1.	Загальна твердість	ммоль/дм <sup>3</sup>	1,5–7,0
2.	Загальна лужність	ммоль/дм <sup>3</sup>	0,5–6,5
3.	Йод	мкг/дм <sup>3</sup>	20–30
4.	Калій	мг/дм <sup>3</sup>	2–20
5.	Кальцій	мг/дм <sup>3</sup>	25–75
6.	Магній	мг/дм <sup>3</sup>	10–50
8.	Натрій	мг/дм <sup>3</sup>	200–500
9.	Фториди	мг/дм <sup>3</sup>	0,7–1,2

<sup>1</sup> Норматив, зазначений у дужках, установлюється в окремих випадках за погодженням з головним державним санітарним лікарем відповідної адміністративної території.

<sup>2</sup> Норматив, зазначений у дужках, установлюється для питної води, обробленої реагентами, що містять алюміній.

<sup>3</sup> Норматив, зазначений у дужках, установлюється для обробленої питної води.

<sup>4</sup> Норматив, зазначений у дужках, установлюється для питної води фасованої газованої, питної води з пунктів розливу та бюветів.

<sup>5</sup> рН для газованої питної води.

<sup>6</sup> Норматив встановлюється виключно для питної води фасованої. Для питної води з пунктів розливу та бюветів норматив встановлюється за кліматичними зонами.

<sup>7</sup> Норматив, зазначений у дужках, установлюється для негазованої питної води.

\* Речовини I класу небезпеки.

\*\* Речовини II класу небезпеки.

### *Рекомендована література*

- 1 Алексеев В. Н. Количественный анализ / В. Н. Алексеев. – М.: Химия, 1972. – 504 с.
- 2 Васильев В. П. Аналитическая химия. В 2 ч. / В. П. Васильев. – М.: Высш. школа, 1989.
- 3 Пилипенко А. Т. Аналитическая химия. В двух книгах / А. Т. Пилипенко, И. В. Пятницкий. – М.: Химия, 1990.
- 4 Харитонов Ю. Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2 кн. / Ю. Я. Харитонов. – М.: Высш. школа., 2001.
- 5 Державні санітарні правила і норми ДСанПіН 2.2.-4-171-10. "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною".
- 6 Беликов С. Е. Водоподготовка. Справочник профессионалов / С. Е. Беликов. – М.: Аква-Терм, 2007. – 241 с.
- 7 ГОСТ 27065-86 (СТ СЭВ 5184-85) "Качество вод. Термины и определения".
- 8 Кульский Л. А. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды. В двух частях / Л. А. Кульский, И. Т. Гороновский – Киев: Наукова думка, 1980. – 680 с.
- 9 Фрог Б. Н. Водоподготовка / Б. Н. Фрог, А. П. Левченко. – М.: Изд. МГУ, 1996. – 680 с.
- 10 Методы определения вредных веществ в воде водоемов / под ред. А. П. Шицковой. – М.: Медицина, 1981. – 376 с.
- 11 Кульский Л. А. Химия и микробиология воды. Практикум / Л. А. Кульский, Т. М. Шевченко, М. В. Петрова. – К.: Вища шк. 1987. – 175 с.
- 12 Набиванець Б. Й. Аналітична хімія природного середовища / Б. Й. Набиванець, В. В. Сухан, Л. В. Калабіна. – К.: Либідь, 1996. – 304 с.
- 13 Практикум по физико-химическим методам анализа / под ред. О. М. Петрухина. – М., Химия, 1987. – 280 с.

*Навчальне видання*

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ  
до виконання лабораторних робіт  
з навчальної дисципліни  
**"ХІМІЯ З ОСНОВАМИ БІОГЕОХІМІЇ"**  
**Модуль 2**

*(для студентів 1-2 курсів денної та заочної форм навчання напряму підготовки  
6.040106 – Екологія, охорона навколишнього середовища  
та збалансоване природокористування)*

Укладачі: **ЗАЙЦЕВА** Інна Сергіївна  
**МУРАЄВА** Ольга Олексіївна  
**ПАНАЙОТОВА** Тетяна Дмитрівна  
**НАТ** Тетяна Павлівна

Відповідальний за випуск *Н. В. Мокрицька*

За авторською редакцією

Комп'ютерне верстання *І. В. Волосожарова*

План 2013, поз. 107М

---

Підп. до друку 19.12.2013  
Друк на ризографі  
Зам. №

Формат 60 x 84/16  
Ум. друк. арк. 5,0  
Тираж 50 пр.

Видавець і виготовлювач:  
Харківський національний університет  
міського господарства імені О. М. Бекетова,  
вул. Революції, 12, Харків, 61002  
Електронна адреса: rectorat@kname.edu.ua  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:  
ДК № 4705 від 28.03.2014